

CURABALE COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND ITS CURED ITEM

Patent Number: JP9165450

Publication date: 1997-06-24

Inventor(s): SAWAI TAKESHI; TANAKA SEIICHIRO; KOBAYASHI HIROSHI; ENDO HOZUMI;
MATSUZOE NOBUYUKI

Applicant(s):: MITSUBISHI CHEM CORP

Requested Patent: ☐ JP9165450Application
Number: JP19960270185 19961011Priority Number
(s):

IPC Classification: C08G77/06 ; C08K5/15 ; C08K5/54 ; C08L83/04 ; C09D183/04

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable compsn. excellent in scratch resistance by incorporating a condensate of a hydrolyzate of a tetraalkoxysilane aged after the addition of a specified amt. of water and/or a hydrolyzate of a low condensate of such an aged tetraalkoxysilane with a reactive org. compd.

SOLUTION: A mixture comprising 100 pts.wt. tetraalkoxysilane (e.g. tetramethoxysilane) or its low condensate, water in an amt. of 0.05mol or higher per mol of the alkoxy groups of the foregoing component, and 10-1,000 pts.wt. solvent (e.g. methanol) is mixed under stirring with 0.1-10 pts.wt. catalyst (e.g. a mineral acid) and aged at room temp. to give a hydrolyzate contg. fine particles having a wt.-average mol.wt. of 800-4,000 and an inertial radius of 40 μ m or lower. 100 pts.wt. obtd. hydrolyzate and 100-300 pts.wt. reactive org. compd. having at least two hydroxy- or alkoxy-reactive groups (e.g. a methyl methacrylate-based silane coupling agent represented by the formula) are condensed in the presence of a solvent to give a curable compsn. contg. the resultant condensate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

Dup.
(other copy contains
translation)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-165450

(43) 公開日 平成9年(1997)6月24日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/06	NUB		C 0 8 G 77/06	NUB
C 0 8 K 5/15			C 0 8 K 5/15	
5/54			5/54	
C 0 8 L 83/04	L R R		C 0 8 L 83/04	L R R
C 0 9 D 183/04	P M S		C 0 9 D 183/04	P M S
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 30 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-270185

(22) 出願日 平成8年(1996)10月11日

(31) 優先権主張番号 特願平7-265839

(32) 優先日 平7(1995)10月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 沢井 毅

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎開発研究所内

(72) 発明者 田中 誠一郎

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎開発研究所内

(72) 発明者 小林 博

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及びその製造方法、並びに硬化物

(57) 【要約】

【課題】 各種基板、粉粒体、線状物等の基材に適用でき、耐汚染性、耐熱性、耐擦傷性、耐候性、耐酸性、耐薬品性等に優れた特性を有し、高硬度かつ曲げ加工性に優れたクラック発生の無い膜厚の厚いコーティング膜を得、各種粉体表面をガラス質膜でコーティングし、かつ各種シランカップラーを併用することが可能であることからFRP、人造大理石等の各種マトリックスとフィラーとの密着性に顕著な効果を発現できる硬化物を得、又液中の安定性が極めて優れた組成物を得る。

【解決手段】 テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物に、該テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の有するアルコキシ基の0.05モル倍以上の水を加えて熟成して得られる熟成物中のテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物と、この加水分解物と縮合反応しうる官能基を2以上有する有機化合物との縮合反応物を含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物に、該テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の有するアルコキシ基の0.05モル倍以上の水を加えて熟成して得られる熟成物中のテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物と、この加水分解物と縮合反応しうる官能基を2以上有する有機化合物との縮合反応物を含有する硬化性組成物。

【請求項2】 熟成物中のテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物が、慣性半径40Å以下の微小粒子を形成していることを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 微小粒子の重量平均分子量が800～4000である請求項2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 熟成時の水の量が、テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の有するアルコキシ基の0.1モル倍以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】 熟成時の水の量が、テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の有するアルコキシ基の0.2モル倍以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項6】 熟成時に、テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物100重量部に対して、10～1000重量部のメタノール及び／又はエタノールを存在させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項7】 有機化合物がシランカップラーである、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項8】 テトラアルコキシシランがテトラメトキシシランである請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項9】 液中不揮発分が10～70重量%である請求項1～8のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項10】 外観上、析出物が無く透明な液状物である請求項1～9のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の硬化性組成物に、有機高分子を配合してなる硬化性組成物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の硬化性組成物に、顔料及び／又は染料を配合してなる硬化性組成物。

【請求項13】 請求項1～12のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項14】 シリカ換算濃度が10～95重量%である請求項13に記載の硬化物。

【請求項15】 金属又は樹脂製基材上に形成された塗膜であることを特徴とする請求項13又は14記載の硬化物。

【請求項16】 テトラアルコキシシラン及び／又はそ

の低縮合物に、該テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の有するアルコキシ基の0.05モル倍以上の水を加えて熟成して得られる熟成物中のテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物と、この加水分解物と縮合反応しうる官能基を2以上有する有機化合物とを縮合反応させることを含有する硬化性組成物の製造方法。

【請求項17】 テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物と、有機化合物との縮合反応を、両者を配合し、室温で攪拌及び／又は静置して行うことを特徴とする請求項16記載の硬化性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性組成物及びその製造方法に関し、さらに詳細には、天然及び合成シリカ、鉄、ステンレス、アルミニウム及びその他金属、プラスチック、ガラス、木材、セメント及びその他の製品、また水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、磁性粉、金属粉等の粉体、グラスファイバー、金属線等の線状物等の表面に適用する、耐擦傷性、透明性、耐熱性、耐候性、耐溶剤性、耐酸性、密着性等に優れた硬化性組成物及びその製造方法、並びに硬化物に関する。漆を代表とする有機物塗膜は、その美観に於いては極めて優れているものの、柔軟で傷つきやすい、塗膜の形成に手間を要する重ね塗りを必要とする、などの難点が付随している。

【0002】そして、近年になって有機物に無機元素を添加することにより、その形成物である塗膜等は無機物の特徴である高硬度、耐熱性、耐薬品性、耐候性等を付与する試みがなされてきた。例えば、含フッ素モノマーを重合して得た「ルミフロン」（商標：旭硝子（株））のフッ素樹脂、あるいは含ケイ素モノマーを重合した「ゼムラック」（商標：鐘淵化学工業（株））等のケイ素樹脂などがある。ところが、フッ素樹脂については依然として柔軟で傷が付きやすく、しかも油分を吸着しやすく汚れ易いという新たな難点を伴っているといわれている。ケイ素樹脂については、ケイ素含有モノマーとアクリルモノマー等の樹脂モノマーとを共重合して得られるのが通常であり、ケイ素含有モノマーの添加量は重合液の白濁又は保存安定性等の問題から限界があることから、樹脂成分中のケイ素の含有量が10重量%（SiO₂として）以上を示す製品は現実には存在していない。

【0003】このように、従来は分子設計の段階で無機元素を有機化合物に導入していたが、有機モノマーに無機元素を導入する限り、無機元素の含有量には限界が存在する。すなわち、特定の有機化合物に導入できる無機元素の数は有限である。一方、無機化合物で工作物質や構築物を自然環境から保護して美観を保つとともに使用

寿命を延長する手法も開発された。例えば、金属の表面を「ポリシロキサン結合を有するケイ素・酸素を主成分とする非晶質物質」で被膜する技術であり、日本の七宝がこれである。七宝は、銅などの金属の表面にケイ砂を主成分とする原料粉を塗布した後に焼成・溶解して無機質の非晶質被膜を形成したものである。上記の「ポリシロキサン結合を有するケイ素・酸素を主成分とする非晶質物質」による被膜の利点は、美観保持、耐候性、耐擦傷性、耐酸性が極めて高いことである。しかしながら、難点も有している。それは、脆弱性が高い（脆くて壊れやすい）ことである。

【0004】

【発明の解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、ケイ素を有機化合物に導入するに当たって前述の七宝焼の様な非晶質のポリシロキサン結合を活用し、しかも従来の上記樹脂並びに七宝焼の有する上記難点を同時に解消し、可撓性を向上した有機物塗膜を得るべく検討を行い、テトラメトキシシランを用いた新規なコーティング組成物を提案した（特開平6-340848号公報、特開平6-293782号公報、特開平6-306328号公報、特開平5-296772、特開平7-150102号公報等）。

【0005】しかしながら、これらのコーティング液により得られるコーティング膜は高硬度、耐溶剤性、耐薬品性に優れてはいるが、得られるコーティング膜の膜厚は薄く、また柔軟性が不足するため膜厚を厚くすると加工時にクラックが発生する等問題があり、更なる改善が望まれていた。又、無機粉体のコーティングに用いた場合、流動性の向上には効果があるが、人造大理石等の有機マトリックスとの結合力が充分でなく、強度、耐水性、耐熱性が不十分で問題となる場合があった。一方、本発明者らにより極めて反応性に優れ、高硬度かつ透明性、耐候性、耐汚染性等の高特性を有するコーティングを形成し、しかも液での安定性に優れた、特異なシリケート加水分解物を含有するサスペンションが提案されている（WO95/17349）。しかしながら、このサスペンションは高特性であるものの、用途によっては更に安定性を求められる場合が生じていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、テトラアルコキシシランを特定条件下に加水分解して得られた加水分解物と、特定有機化合物との縮合反応物を含有する液状の組成物を塗布、硬化することにより、得られる硬化物は透明であり優れた特性を有するものであること、又この液状の組成物は、貯蔵安定性に優れ、長期間高性能を保持するものであることを見いだし本発明に到達した。すなわち、本発明は、テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物に、該テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の有するアルコキシ基の0.05モル

倍以上の水を加えて熟成して得られる熟成物中のテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物と、この加水分解物と縮合反応しうる官能基を2以上有する有機化合物との縮合反応物を含有する硬化性組成物、等に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明で用いるテトラアルコキシシランは、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ で表される化合物（R=アルキル基）であるが、これらのうち、テトラメトキシシランを用いた場合、容易に後述する超微粒シリカを生成しうること、得られる塗膜物性に優れること等から特に望ましい。テトラメトキシシランは、四塩化珪素とメタノールとの反応、金属珪素及びメタノールの反応等の公知の方法により得られるモノマー（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ で表される）、及び／又はこれらのモノマーが部分加水分解縮合してなるオリゴマーを用いることが出来るが、原料を精製することにより容易に不純物を除去できること、及び塩酸が副生せず装置腐食等の問題が生じないこと等から、特に不純物を除去する必要のある用途等については、珪素及びメタノールを反応させることにより得られるテトラメトキシシランのモノマー、及び／又はそのオリゴマーを用いるのが望ましい。

【0008】しかし、テトラメトキシシランのモノマーは毒性があり取り扱いに注意を要する等のため、これを部分加水分解縮合した低縮合物（オリゴマー）を用いるのが好ましい。低縮合物の作成は、例えば特開平7-48454号公報等、公知の方法を採用できる。本発明に於いては、先ず、これらテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物に、これらの有するアルコキシ基の0.05モル倍以上の水を加えて熟成を行う。添加する水の量は、アルコキシ基の0.05モル倍以上であれば特に制限されないが、望ましくはアルコキシ基と等モル倍未満とする。アルコキシ基と等モル倍以上とすると、熟成時に液がゲル化し易く、硬化性組成物の製造自体が困難となる場合がある。また、液中に残存する水分濃度が高くなるため、後述する反応性有機化合物のうち特に親油性の高い反応性有機化合物との相溶性に問題を生じる場合がある。更に、水分を嫌う基材に塗布する場合、基材となじみが悪く、液のはじき、又は基材の腐食等が生じることもある。

【0009】一方、水の量がアルコキシ基の0.05モル倍に満たない場合は、後述する反応性有機化合物との縮合反応が不十分となり、塗膜の白化、及び硬度低下、あるいは耐溶剤性の低下等の塗膜特性に問題を生ずる。なお、水の量を、アルコキシ基の量の0.1モル倍以上とすると、反応性有機化合物との縮合反応が促進され、塗膜化した場合の塗膜の白化、及び硬度低下等の塗膜特性に関する問題の防止効果が著しい。さらに、0.2モル倍以上とすると、反応性有機化合物との縮合反応がよ

り促進され、より高硬度及び耐溶剤性の優れた硬化物を形成することが可能となる。更に、0.3モル倍以上とすると、アルコキシシラン自身の自己架橋が進み、後述する「反応性超微粒シリカ」が容易に形成されるので、極めて高硬度及び耐溶剤性等の優れた塗膜を形成することが出来る。

【0010】また、0.5モル倍以上とした場合には、反応性超微粒シリカの有する官能基のうちヒドロキシル基の量をアルコキシ基の量の0.8モル倍程度にまで高めることができ、後述する反応性の有機化合物との縮合反応が両者を室温で混合するといった操作で容易に行われうるのである。しかも、得られる硬化物は極めて高硬度かつ耐溶剤性、耐候性等に優れたものとなる。熟成は、アルコール等の有機溶媒の存在下に行うことが出来る。有機溶媒の存在下とすることより、得られる硬化性組成物の液での保存安定性が優れたものとなる。用いることのできる有機溶媒としては、アルコール類、あるいはグリコール誘導体、炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類等のうち1種、又は2種以上を混合して使用するのが好ましい。

【0011】アルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、nブチルアルコール、イソブタノール、オクタノール、nプロピルアルコール、アセチルアセトンアルコール等、またグリコール誘導体としてはエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノnプロピルエーテル、エチレングリコールモノnブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルアセテート等が挙げられる。

【0012】炭化水素類としてはベンゼン、トルエン、キシレン等が使用でき、エステル類としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸nブチル、酢酸イソブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が使用できる。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、エチルエーテル、ブチルエーテル、2- α -メトキシエタノール、2- α -エトキシエタノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類も使用できる。これらの溶媒のうち、アルコール、特にC1~C4のメタノール、エタノール、イソプロパノール又はブタノールが取り扱いが容易であり液での保存安定性がよく、また得られる塗膜等硬化物の特性が優れていることから好ましい。更にこれらのうちメタノールまたはエタノールを用いることにより、極め

て高硬度の硬化物を容易に得ることができる。

【0013】溶媒の配合量はアルコキシシラン及び/又はその低縮合物100重量部に対し10~1000重量部、好ましくは25~800重量部、更に好ましくは50~500重量部がよい。10重量部以下では硬化性組成物の保存安定性が低下し、ゲル化しやすい。5000重量部以上を越えると塗膜化した場合に得られる塗膜の厚さが極端に薄くなる。熟成に際しては、必要に応じて硬化触媒の存在下で行うことができる。

10 【0014】触媒としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などの無機酸、酢酸、蟻酸、パラトルエン酸、安息香酸、フタル酸、マレイン酸、プロピオン酸、修酸などの有機酸、水酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等のアルカリ触媒、有機金属、金属アルコキシド、たとえばジブチルスズラウリレート、ジブチルスズオクチエート、ジブチルスズジアセテート等の有機スズ化合物、アルミニウムトリリス（アセチルアセトネート）、チタニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、チタニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムビス（ブトキシ）ビス（アセチルアセトネート）及びジルコニウムビス（イソプロポキシ）ビス（アセチルアセトネート）等の金属キレート化合物、ホウ素ブトキシド、ホウ酸等のホウ素化合物があるが、コーティング液の貯蔵安定性、及び得られる塗膜の硬度、可とう性等の性質が優れている点、有機酸、金属キレート化合物、金属アルコキシド、ホウ素化合物のうち1種または2種以上を用いるのが好ましい。

30 【0015】尚、望ましい触媒の種類は用いる溶媒及び塗膜の施される基材の種類、及び用途等により適時選択することができる。たとえば、触媒として塩酸、硝酸等の鉱酸を用いた場合、液での保存安定性がよく、また次に述べる熟成に要する時間が短縮できる上、得られる塗膜等硬化物の硬度は優れたものとなるが、特に腐食しやすい基材に塗布して塗膜化する場合には、避けた方がよいこともある。これに対し例えばマレイン酸は腐食等の恐れが少なく、熟成時間が比較的短時間ですみ、得られる硬化物の硬度、液での貯蔵安定性等の特性が特に優れており望ましい。また、基材が酸性物質を嫌うもので

40 は、前述した金属キレート化合物や金属アルコキシド等の中性触媒を用いれば、液での貯蔵安定性は損なわれることもなく、十分な硬度を有する硬化物を得ることが出来る。

50 【0016】これら触媒成分の添加量は、触媒としての機能を発揮し得る量であれば特に制限されるものではないが、通常、アルコキシシラン100重量部に対し、0.1~10重量部程度の範囲から選択され、好ましくは0.5~5重量部である。これらの成分の配合方法は、特に制限されず、例えば触媒成分を予め水に溶解さ

せたものを用いたり、攪拌しながら配合する等の手段により一層均一な配合物とすることが好ましい。尚、水その他溶媒により分解されやすい触媒を用いる場合は、これをアルコキシシランと配合しておき、水その他溶媒とを、使用に際して配合することが好ましい。また、更には触媒成分を使用に際してその他の成分に添加したものをを用いることもできる。

【0017】液の熟成は、液を室温で放置すればよいが、攪拌してもよい。放置する時間は、上述の部分架橋反応が所望の硬化物特性を得るのに十分な程度進行するのに十分な時間であり、存在させる溶媒の種類にもよる。例えば溶媒としてメタノール及び／又はエタノールを用いた場合は、塩酸では室温で約1時間以上、マレイン酸では数時間以上、好ましくは8時間～2日間程度で充分である。熟成に要する時間はまた周囲の温度にも影響を受け、極寒地では20℃付近まで加熱する等の手段を採った方がよいこともある。一般に高温では熟成が速く進むが溶媒の沸点以上に加熱すると溶媒が蒸発しゲル化が起こるので、溶媒の沸点以下での加熱が適切である。しかしながら、溶媒が蒸発して飛散するのを防止する意味で、溶媒の沸点まで加熱し還流下で熟成を行うことにより、数時間程の短時間で熟成を終えることも可能である。

【0018】熟成を充分に行うことにより、テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解、縮合による部分架橋反応が充分に進み、以下に説明する微小粒子を形成することができるため、得られる塗膜の白化や、クラックの発生を防止することが出来る等、硬化物の特性が特に優れたものとなることが考えられる。一般に、加水分解による発熱が終わった後、放冷しながら室温まで放置する様な方法で、熟成すれば充分である。このように、熟成を経た液（以下、「熟成物」という）においては、熟成により部分加水分解縮合を経たテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物が、慣性半径40Å以下の微小粒子（以下、「反応性超微粒シリカ」という）を形成することができ、例えば小角X線散乱等の手段により容易に確認することが出来る。すなわち、微小粒子の存在により、入射X線の回折強度分布が、入射線方向に中心散乱と呼ばれる散漫な散乱、すなわち小角X線散乱を示す。散乱強度Iは、次のGuinierの式により与えられる。

$$【0019】 I = C \exp(-H^2 R_g^2 / 3)$$

(I: 散乱強度、H: 散乱ベクトル(= $2\pi \sin 2\theta / \lambda$)、 R_g : 微小粒子の慣性半径、C: Constant、 λ : 入射X線波長、 2θ : ひろがり角)

上記のGuinierの式の両辺の常用対数を取ると、 $\log I = \log C - (H^2 R_g^2 / 3)$ となり、従って微小粒子が存在する場合、散乱強度を測定し、散乱ベクトルに対する両対数グラフをプロットし、傾きを求めることにより、微小粒子の慣性半径を求めることが出来

る。

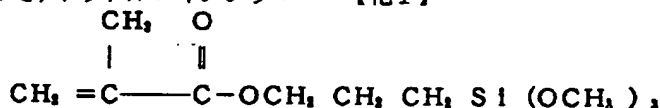
【0020】尚、慣性半径の測定に際しては、測定対象液の温度又は溶媒等により多少測定誤差を生じることもある。この反応性超微粒シリカは、正確を期するため溶媒のみのバックグラウンド補正及び被検液の希釈液での測定を行い慣性半径を求めた場合にも、以下の慣性半径を有するものとすることができる。すなわちテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物を、これらの有するアルコキシ基に対し0.05モル倍以上の水を加え熟成することにより、テトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物が加水分解物となり更に部分的に縮合して慣性半径40Å以下の粒子を形成できる。例えば、反応溶媒としてエタノールを用い、テトラメトキシシランの低縮合物に対しこれの有するメトキシ基に対し0.57モル倍の水を加えた熟成物中のテトラアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物は、シリカ換算濃度16重量%の原液で慣性半径7Å、この原液をエタノールで4倍希釈してシリカ換算濃度4.3重量%とした液で慣性半径が6Åの粒子を形成しうることが、本発明者らにより確認された。又、テトラメトキシシランのモノマーを用いメタノール溶媒下、テトラメトキシシランのメトキシ基に対し各々0.3、0.35、及び0.4モル倍の水を加え、メタノールの還流下(約65℃)で4時間反応させた熟成物中では、慣性半径が各々5、8、及び約15Åの粒子を形成しうることまた、本発明者らにより確認された。

【0021】これらの反応性超微粒シリカは、極めて微小なものであり、しかも安定に存在することが可能である。これらの反応性超微粒シリカは、GPCで測定した重量平均分子量が、標準ポリスチレン換算で800～4000程度のものである。また、これらのうち多くは重量平均分子量が1000～3200程度である。例えば、エタノール等のアルコール溶媒の存在下でテトラメトキシシランの低縮合物に対しこれの有するメトキシ基に対し0.57モル倍の水を加え熟成を行った場合、重量平均分子量は1300～1800とすることができ、更に、その7割以上をも1600～1800程度の範囲に安定に生成することができる。(尚、上記記載した分子量は、GPCによる測定値をもとに標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量である。)

【0022】以上述べたように、この反応性超微粒シリカは、その分子量に対し相対的に極めて小さな慣性半径を有していることから、超緻密な構造を採っていると推定される、特異な形態のシリカである。また、この反応性超微粒シリカは、ヒドロキシル基、アルコキシ基等の、加水分解縮合可能な反応性官能基を多数有する。例えば、反応溶媒としてエタノールの存在下でテトラメトキシシラン及び／又はその低縮合物に、これの有するメトキシ基の対し0.5モル倍以上の水を加えて加水分解縮合反応を行った場合、アルコール交換反応により反応

性超微粒シリカは反応性官能基としてヒドロキシル基、メトキシ基、及びエトキシ基を有するものとなる。例えばヒドロキシル基のモル数がアルコキシ基すなわちメトキシ基及びエトキシ基の合計モル数に対し0.6倍或いは0.7倍、更には0.8倍以上、またエトキシ基のモル数がメトキシ基のモル数の1.5倍、更には2倍以上である反応性超微粒シリカとすることも容易にできる。このように多種多量の反応性官能基を有する反応性超微粒シリカを以下に述べる方法で種々の有機成分と縮合反応させ、優れた性能を発揮させることができる。

【0023】上記反応性超微粒シリカを形成することのできるアルコキシシランの加水分解物と、以下に述べる反応性有機化合物との縮合反応物を含有する硬化性組成物は、成膜に際しては成分間の架橋反応性が優れており、例えば常温でも硬化可能であり、屋外での成膜も可能である。またこれら成分間の架橋密度も上がるため、高硬度等、極めて優れた特性の、本発明の硬化物を形成することができる。次に上述したテトラアルコキシシラ*



等のメチルアクリレート系、

【0026】

【化2】



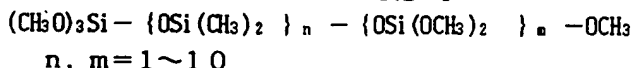
等のエポキシ系、

【0027】

【化3】 $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NC}_2\text{ONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、等のアミン系、

【化4】 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、

$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、

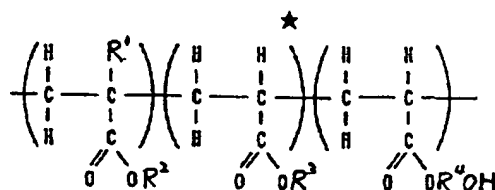


$n, m = 1 \sim 10$

等が挙げられる。

【0029】(III)としては、

①アクリル樹脂



($R_1 \sim R_4$ は同一又は異なる2以上のアルキル基)

(b) 上記(a)構造にアーマタクリロキシプロピルト☆50☆リメトキシシランを付加したもの

*シの加水分解物に、このアルコキシシランの有するヒドロキシル基又はアルコキシ基と縮合反応し得る官能基を2以上有する有機化合物(以下、「反応性有機化合物」という)を縮合反応させる。

【0024】このような反応性有機化合物としては、例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシ基等を2以上有するものが挙げられ(但し、テトラアルコキシシランを除く)、具体的には、例えば

(I) シランカップラー(一般には RSiX_3 : Xは加水分解性基、Rは有機基)

(II) アルキルアルコキシシリコン類

(III) アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂等であって、上記の如き基やエポキシ構造を2以上有するポリマー類

(IV) 1,4ブタンジオール、グリセリン、カテコール、レゾルシン等の多価アルコール等が挙げられる。

【0025】より具体的には、例えば(I)のシランカップラーとしては、

【化1】

※ $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ 、等のビニル系、

【化5】 $\text{HS}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HS}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{HS}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ 、等のメルカプト系、等が挙げられる。

【0028】これらはいずれも好適に用いることができるが、コーティングを施す基材の種類又は目的とする膜特性等により適宜、選択することが出来る。例えば、粉体の表面処理を目的とした場合、その粉体に用いるマトリックスとの親和性を考慮し、適応するシランカップラーを選択すれば良い。又、コーティングを施す基材との親和性の良いシランカップラーを選択し基材との密着性を向上することも可能である。また、(II)のアルキルアルコキシシリコン類としては、

【化6】

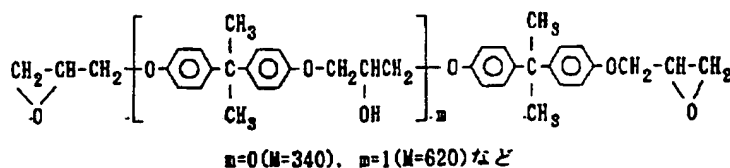
★(a)

【化7】

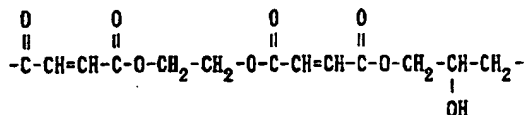
【0030】

* * 【化8】

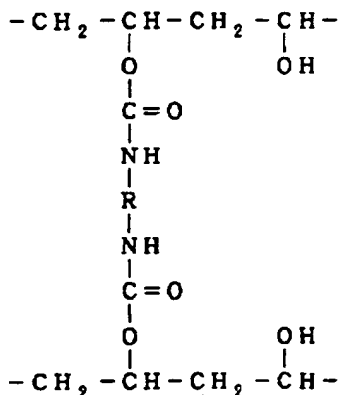
② エポキシ樹脂



③ ポリエステル樹脂



④ ポリウレタン樹脂



【0031】これらは反応性有機化合物の例示であり、本発明で用いることのできる反応性有機化合物はこれらに限られるものではなく、本発明の趣旨で述べたように、上述したアルコキシシラン及び／又はその低縮合物の加水分解物の有するヒドロキシ基及び／又はアルコキシ基と縮合反応し得る官能基を2以上有するものであれば、いずれも用いることができる。又、上記の反応性有機化合物は、目的に応じて2種以上を併用することもできる。例えば、エポキシ樹脂とエポキシ系シランカップラー、アクリル樹脂とアクリル系シランカップラー、ポリエステル樹脂とエポキシ系シランカップラー等、樹脂成分とシランカップラーとを併用することにより、基材との密着性が向上し、又樹脂成分とテトラアルコキシシランとの相溶性が更に向上し得られる硬化物の特性がより優れたものとなる等、目的に応じ適宜選択することができる。尚、併用に際しては、2種以上を予め配合しても、各々を熟成物に添加してもよい。

【0032】反応性有機化合物の添加量は、固形分として、通常、熟成物100重量部に対して、1〜300重量部、好ましくは4〜150重量部の範囲である。膜中シリカ換算濃度が94〜5%、好ましくは80〜10%となる範囲で、特に優れた膜特性及び液での貯蔵安定性※50

※が発現できる。反応性有機化合物の量が多すぎると、得られる硬化物の硬度が低くなる傾向にあり、又硬化性組成物の液での貯蔵安定性が低下する傾向にある。又、反応性有機化合物が少なすぎると、硬化物の可撓性が低下し、クラックが発生しやすい。尚、反応性有機化合物としてシランカップラーを使用する場合、これを加水分解するために水を添加してもよい。この際シランカップラーと共に添加しても、或いは予めテトラアルコキシシランを加水分解するために熟成に際し水を添加する際に、共に添加して於いても差し支えない。

【0033】これら熟成物と反応性有機化合物との配合に際しては、必要に応じて、溶媒、分散媒、硬化触媒等を添加することができる。例えば後述する成膜に際し、特にスプレー法、ディップ法による場合、塗工条件、膜厚等に応じた粘度、不揮発性分含有量を有する硬化性組成物を調製するため、これら溶媒又は分散媒の添加を行うことができる。溶媒としては熟成物と反応性有機化合物の双方に相溶性を持つものが好適であり、例えばアルコール類、或いはグリコール誘導体、炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類を1種、又は2種以上混合して使用できる。

【0034】アルコール類としては具体的にはメタノー

ル、エタノール、イソプロピルアルコール、nブチルアルコール、イソブタノール、オクタノール、nプロピルアルコール、アセチルアセトンアルコール等、またグリコール誘導体としてはエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノnプロピルエーテル、エチレングリコールモノnブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルアセテート等が挙げられる。

【0035】炭化水素類としてはベンゼン、トルエン、キシレン等が使用でき、エステル類としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸nブチル、酢酸イソブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が使用できる。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、エチルエーテル、ブチルエーテル、2- α -メトキシエタノール、2- α -エトキシエタノール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類も使用できる。テトラアルコキシシラン及び/又はその低縮合物の加水分解物と、上述した反応性有機化合物との縮合反応を進めるには、必要に応じ攪拌、加熱等公知の縮合方法を施すこともできるが、両者を混合して数時間～数日間放置すれば足りることもある。例えば反応性有機化合物としてシランカップラーを用いた場合は、本発明の熟成物中の加水分解物との縮合反応は容易であり、後述する実施例からも明かなように、単に室温下で数時間程度放置すれば縮合反応が進行することが、本発明者らの検討により見出されたのである。

【0036】このように室温下で両者を混合して放置する方法によれば、攪拌機や加熱装置等の設備を必要とせず非常に簡単に実施することができ、現場施工が可能となるためその有用性は大きい。また、攪拌下での加熱により、両者の縮合反応を短時間で進行させることができる。この場合、溶媒の沸点まで加熱し、還流下で行えば極めて短時間で縮合反応を進行させることができる。この時、更に触媒を添加し一層縮合反応を進行させてもよい。触媒としては、前述の熟成物の調製で用いることのできる触媒として挙げた物を用いることができる。いずれにしても、使用目的、反応性有機化合物の種類、所望する縮合の程度等に応じ、条件を適宜選択すればよい。

【0037】このようにして、反応性に富み、同時に超緻密であるため高硬度、高い耐溶剤性、高耐候性等の硬化物を供しうる反応性超微粒シリカの有する官能基を、所望の特性に応じた反応性有機化合物と縮合反応させる

ことにより、液での安定性が飛躍的に向上し、長時間にわたって高特性の硬化物を供しうる液状組成物を得ることが可能となる。又、有機樹脂成分によっては、テトラアルコキシシラン及び/又はその低縮合物の加水分解物と相溶しない場合もあるが、前もってこの加水分解物を有機樹脂成分と相溶効果のあるシランカップラーと縮合させることで、有機樹脂成分との相溶性が改善できるため、本発明の硬化性組成物は各種の有機樹脂成分と配合して優れた効果を発揮できる。このような本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、膜状や、その他の形状を有する成形体とすることもでき、高硬度等の特性と同時に可撓性、密着性を有するものとして与えることができる。同時に反応性有機化合物の種類及び量の選択により、例えば硬化物中のケイ素の含有量をSiO₂換算で80%以上とすることも可能である。

【0038】こうして得られた本発明の硬化性組成物をポリマー、金属、セラミック等の基材や線材に含浸法、スピンコーター法、ディップ法、スプレー法等で造膜したり、粉体と混合して造膜することができる。造膜に際しては、例えば硬化性組成物を塗布した後、室温で1～10分程度放置することにより、脱溶剤を行った後、加熱して、脱水縮合反応による液中の各成分間の架橋反応を進行させ、膜を硬化させることができるが、これに限定されず、目的に応じた硬化方法を選択できる。

【0039】例えば予め室温での脱溶剤を行わずに直接加熱を行う場合は、適時消泡剤やレベリング剤など、硬化温度等の使用条件に適した蒸発速度の溶媒等添加剤を添加し、塗膜表面を平滑にすることもできる。又、加熱温度は特に限定されず、十分な時間をかければ低温でもよく、通常-20～300℃程度の広範囲の温度で架橋を進行させることができるが、実用的には20～200℃程度でよい。硬化に要する時間は用いる触媒にもよるが、効率的には150℃程度まで昇温すれば数分で十分な硬度を有するコーティング膜を得ることが出来る。加熱炉はガス炉、電気炉等、汎用炉でよい。又、本発明の硬化性組成物によれば、十分な熟成によりテトラアルコキシシランの加水分解物が微小粒子を形成することができ、しかも所望の特性を有する反応性有機化合物と縮合しているために樹脂等有機成分と相溶性がよく、しかもヒドロキシル基やアルコキシ基などの反応性官能基をも十分に多数有しているため、架橋反応の進行速度が極めて優れたものとして与えることができる。このため特に加熱行程を要せず、常温で乾燥させ脱溶剤行程を進行させれば、液中各成分の架橋反応も進行し、十分な硬度を有するコーティング膜を得ることが出来るので、屋外での使用にも好適である。

【0040】尚、常温乾燥により膜硬化を行う場合は、加熱する場合よりもやや長時間を要するが、通常12時間程度放置すれば充分である。又この場合、塗工直前に触媒を添加するのが好ましい。ここで用いる触媒として

は前述の触媒を用いることができるが、特に好ましいのはジブチルスズジアセテート、モノブチルスズトリアセテート、モノブチルスズトリオクトエート、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズラウリルメルカプタン、ジブチルスズジラウレート、ビス(ジブチルスズノモアセテート)オキサイド等の有機錫化合物あるいはN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミン系硬化触媒が挙げられ、これらのうちでも特にジブチルスズジアセテート、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシランのうち1種又は2種以上が優れた効果がある。

【0041】なお、以上詳述した本発明の硬化性組成物に、必要に応じ更に樹脂(例えばポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、シリコン樹脂等。汎用樹脂と特殊用途の樹脂とを問わない。)等の有機高分子を配合したり、顔料や染料(カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、その他、有色ヒードコート、塗料等に用いられる各種顔料、染料。)を配合して用いてもよい。

【0042】

【実施例】以下、実施例により、更に本発明を詳細に説明する。なお部及び%は特にことわりのない限り重量部及び重量%を示す。

実施例1

〔テトラメトキシシラン・オリゴマーの合成〕攪拌機と還流用コンデンサー及び温度計を付けた500mlの四*

測定装置: アントンパール社製 クラツコンコンパクトカメラ

X線源: 50kv, 200mA, Cu-Kα線をNi-filterで単色化

光学系条件: サンプル受光スリット間距離=20cm 内真空path=19cm

エントランス・スリット=80μm, 受光スリット=200μm,

beam length=16mm

使用セル: 石英キャピラリー(直径約1mm, 肉厚10μm)

その他条件: 室温. step scan法 操作範囲 $2\theta = 0.086 \sim 8.1 \text{deg}$

90sec/point

【0046】データ補正: バックグラウンド補正は石英キャピラリーに水を充填したときの散乱を用いて補正した。X線吸収補正も行った。

解析ソフト: スリット補正及びフーリエ変換は解析ソフトITP-81(O.Glatte; J.Appl.Cryst., 10. 415-421(1977)による。)を使用した。

図-1及び図-2に、組成物A及び組成物Bの、受光スリットにおける散乱X線の移動距離に対する、散乱強度の測定データ(バックグラウンド補正、吸収補正済)を示す。図-3及び図-4に、組成物A及び組成物Bのスリット補正後のポイントビームデータを示す。

*つ口丸底フラスコに、テトラメトキシシラン234gとメタノール74gを加えて混合した後、0.05%塩酸22.2gを加え、内温65℃で2時間、還流しながら加水分解反応を行った。次いでコンデンサーを留出管に取り替え、内温度が130℃になるまで昇温し、メタノールを留出させた。このようにして部分加水分解物を得た。ガスクロマト分析から重合度2~8のオリゴマーが確認され、標準物質としてポリスチレンを用いたGPC分析から重量平均分子量は550であった。

10 【0043】得られた部分加水分解縮合物(以下、「テトラメトキシシラン・オリゴマー」という)中のモノマー量は5%であった。引き続き130℃に加熱したフラスコにテトラメトキシシラン・オリゴマーを入れ、気化したモノマーを不活性ガスと共に系外に排出しながら、150℃まで昇温し、3時間保持した。こうして得られたモノマー除去後のテトラメトキシシラン・オリゴマー中のモノマー量は0.2%であった。

20 【0044】〔熟成物の調製〕こうして得られたモノマー除去後のテトラメトキシシラン・オリゴマー30.7gにエタノール62.42gを添加し、次いでマレイン酸0.31g及び脱塩水6.50gを添加した。水の添加量はテトラメトキシシラン・オリゴマーの有するメトキシ基の0.57モル倍である。この液を室温で4日放置して熟成し、熟成物(以下の図及び表等において、「RUFs」と略称する。)を得た。

【0045】〔微粒子の確認〕上記の〔熟成物の調製〕で得られた熟成物(以下「組成物A」という、SiO₂換算濃度16重量%、8.1vol%)、及びこれをエタノールで約4倍に希釈した液(以下「組成物B」という、SiO₂換算濃度4.3重量%、2vol%)につい

て、以下の条件で、小角X線散乱による解析を行った。

40※ 【0047】これら図-3及び図-4からGuinierの式 $I = C \exp(-H^2 R_g^2 / 3)$ (I: 散乱強度, H: 散乱ベクトル $(= 2\pi \sin 2\theta / \lambda)$, R_g : 慣性半径, C: Const., λ : Cu-Kα線波長, 2θ : ひろがり角)に従って慣性半径の最大値を求めると、図-5及び図-6に示した様に、組成物Aについては7.0Å(球形と仮定すると実半径 $R = ((5/3) R_g)^{1/2}$ より、半径9.0Å)、組成物Bについては6.0Å(球形と仮定すると半径7.7Å)であった。また、図-3及び図-4を逆フーリエ変換し、半径(球形と仮定)の分布を求めた結果を図-7及び図-8に示

17

す。半径の最大値は、各々約6Å及び7Åであった。なお、上記〔テトラメトキシシラン・オリゴマーの合成〕で得られたテトラメトキシシラン・オリゴマー（モノマー除去後のもの）について、上記〔微小粒子の確認〕同様の条件下に小角X線散乱による解析を行った。図-9*

脱気装置：Shodex DEGAS（昭和電工製）

ポンプ：Shimadzu LC6A（島津製作所製）

恒温器：西尾工業製

カラム：Tosoh TSK-GEL for GPC

G-4000H、G-2000H、G-1000H（東洋ソーダ製）

【0049】

検出器：Shodex RI SE-51（屈折率検出器）（昭和電工製）

データ採取器：Shimadzu C-R3A（島津製作所製）

データ処理：パソコン（PC-9801系）

カラム温度：40℃

インジェクション温度：室温

ポンプ温度：室温

溶媒：テトラヒドロフラン、1.0ml/分

分子量算出方法：標準ポリスチレン換算

結果を以下に示す。

※【表1】

【0050】

※						
No.	（ 尖端	分子量）	数平均	重量平均	Mw/Mn	面積%
1	22.62分	816	1327	1704	1.28	-73.12
2	23.02分	676	567	583	1.03	-24.01
3	26.02分	236	269	271	1.01	-2.34
4	26.15分	228	221	222	1.00	-0.18
5	26.62分	204	194	194	1.00	-0.35
6	27.15分	182	182	182	1.00	-0.00
7	27.18分	181	181	181	1.00	0.00

919

1393

1.52

【0051】〔反応性官能基の量の測定〕組成物Aを、密閉し17日間室温で放置した後、液中のメタノール及びエタノールをガスクロマトグラフィーにより、また液中の水分をカルフィッシャー分析により測定することにより、組成物A中の反応性超微粒シリカの有する反応性官能基の量を算出した。分析条件は、以下の通りである。

ガスクロマトグラフィー分析条件：

インジェクション温度：180℃

カラム温度：180℃

TCD（検出器）：200℃

キャリアーガス：He 40ml/分

カレント電流：100mA

カラム充填剤：Porapak type Q

【0052】その結果、液中のメタノール量は18.8%（0.588mol）、エタノール量は56.7%

（1.233mol）、水の量は1.21%（0.06

72mol）であることから消費された水の量は0.3★50

★008molとなった。したがって、組成物A中の反応性超微粒シリカの有する反応性官能基の量を計算すると、メトキシ基13.5mol%、エトキシ基40.8mol%、ヒドロキシ基45.2mol%となった。

【0053】〔硬化性組成物の調製〕この熟成物80.58重量部に、熟成物の調液（テトラメトキシシラン・オリゴマーに水を配合した時点）から3日後、ビニル系シランカップラー（信越化学（株）製「KBM-1003」（化学式 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ で表される。以下の図及び表等において、「VTMS」と略称する。））16.12重量部及び水3.30重量部（シランカップラーの有するアルコキシ基に対し0.57モル倍量である。）を配合した（以下「組成物C」という）。これを25℃で、7日間放置した。この組成物C中の不揮発分（テトラメトキシシラン・オリゴマーとビニル系シランカップラーの合計重量の、組成物C全体の重量に対する割合）は、40.9%であり、硬化物中（膜中）シリカ濃度は87%に相当する。この組成物C

19

は、外観は透明な液状であり、調液（上記、熟成物にビニル系シランカップラーと水を配合した時点）から7日後も依然として同様の外観を保っており、液での安定性に優れていた。

【0054】〔組成物CのGC分析、GPC分析及びSi-NMR分析〕GC（ガスクロマト）分析及びGPC*

（GC測定条件）

装置：島津製作所製 GC-14A

温度条件：カラム 40℃から250℃（昇温スピード：10℃/分）

INJ 270℃

TCD 270℃

カレント電流：75mA

カラム：J&W社製 ヒューズドシリカメガボアカラム DB-5

キャリアーガス：カラム入り口 Heガス（10ml/分）

カラム出口 Heガス（40ml/分）

【0055】（GPC測定条件）

装置：TQSOH HLC-802uR

カラム：PLgel 5ミクロン 50Å+100Å+100Å（3本）

溶離液：THF

流速：1ml/min

検出器：RI（レンジ=8）

オープン温度：40℃

サンプル注入量：100マイクロリットル

得られたGCチャートを各々図-10～13に、GPCチャートを各々図-22～25に示す。Si-NMR分析については、組成物Cの調液から1日後及び7日後（各々、熟成物の調液から4日後、10日後に相当）の液を測定した。測定条件は、下記の通りである。

【0056】（Si-NMR測定条件）

（1）装置：Bruker社製 MSL300

（2）プローブ：広幅プローブ

（3）パルス系列：シングルパルス

（4）90°パルス：7.5μs

装置：Waters製 高温GPC 150C

カラム：PLgel 500Å（5μ）1本 + 100Å（5μ）2本

温度：40℃、カラム40℃、ポンプ30℃

溶媒：酢酸エチル 1.9ml/min

検出器：屈折率検出器 -32×1 RIU/FS

試料：5重量%品（メタノール希釈） 100μl注入

データ処理：東ソー製 CP-8000

分子量算出方法：標準ポリプロピレン+メチルシリケート検量線

結果を以下の表-8に示す。

【0058】

★

表-8

No.	（ 尖端	分子量）	数平均	重量平均	Mw/Mn	面積%
1	24.97分		783	863	1.10	90.33
2	26.52分		439	440	1.00	6.74
3	27.37分		339	341	1.00	2.78
4	28.49分		250	250	1.00	0.16

20

*分析は、上記の組成物C（以下の図及び表等において「RUF/S/VTMS」と略称する。）の調液から2時間後、1日後、3日後及び7日後の液（各々、熟成物の調液から74時間後、4日後、6日後及び10日後に相当）について測定した。測定条件は、以下の通りである。

※（5）繰返し時間：5秒

（6）積算回数：128～512回

（7）測定温度：24～25℃

（8）試料量：2ml

20 （9）緩和試薬：硝酸ガドリニウム（Gd（NO₃）₃・6H₂O）のエタノール溶液、濃度1.38g/10ml 試料2mlに100μl添加する。

結果を、図-34・35に示す。

【0057】実施例2

〔熟成物の調製〕攪拌機と還流用コンデンサー及び温度計を付けた1000mlの四つ口丸底フラスコに、テトラメトキシシラン242gとプロピレングリコールモノメチルエーテル/ジエチレングリコールモノエチルエーテル=9/1重量比の混合液293gを加えて混合した後、0.1規定の塩酸水3.2gと脱塩水58.6gを混合した液を30℃以下で添加し、室温で1時間攪拌して加水分解反応を行い熟成物（以下「組成物D」と言う）を得た。（分子量の測定）組成物Dを、以下の条件

※ 下、分子量の測定を行った。

★【表2】

717

819

1.14

得られたGPCチャートを図-46に示す。

【0059】〔硬化性組成物の調製〕引き続き、この熱成物にビニル系シランカップラー（信越化学（株）製 KBM-1003（略号：VTMS））120.1gを加え、内液温度66～68℃で2時間還流することにより縮合反応させた後、さらにプロピレングリコールモノメチルエーテル／ジエチレングリコールモノエチルエーテル＝9／1重量比の混合液217gを加え、コンデンサーを留出管に取り替え、内温が130℃、留出温が119℃になるまで昇温し、加水分解・縮合反応により生成したメタノールを留去させて、熱成物とVTMSの縮合物である「組成物E」670gを得た。この組成物Eは、外観は透明な液状であり、50℃で4週間保存しても依然と同様の外観を保っており、液での安定性に優れていた。

【0060】〔組成物EのGC分析、GPC分析〕GC分析及びGPC分析は、上記の組成物Eを合成後、冷蔵庫（5℃以下）内で保管し、1日後に測定した。測定条件は、以下の通りである。

（GC測定条件）実施例1の組成物CのGC分析条と同じ。結果を、図-47に示す。

（GPC測定条件）前述の組成物DのGPC条件と同じ。結果を、図-48に示す。

【0061】比較例1

〔熱成物のGC分析、GPC分析及びSi-NMR分析〕実施例1の〔熱成物の調製〕で得られた熱成物を、調液から3日後、4日後、6日後及び10日後の液を、実施例1の〔組成物CのGC分析、GPC分析及びSi-NMR分析〕と同一条件でGC分析、GPC分析及びSi-NMR分析した。結果を図-14～16、26～29及び図-36・37に示す。

【0062】比較例2

〔シランカップラーの加水分解液のGC分析、GPC分析〕ビニル系シランカップラー（信越化学製「KBM-1003」）16.12重量部にエタノール80.33重量部、水3.30重量部及びマレイン酸0.25重量部を配合した。これは、ビニル系シランカップラーの濃度が組成物Cと等しくなる配合比である。得られたシランカップラーの加水分解液について、実施例1の〔組成物CのGC分析、GPC分析〕と同一条件で、分析した。結果を、図-17～20及び図-30～33に示す。

【0063】比較例3

〔熱成物とシランカップラー加水分解液の混合液のGC分析、GPC分析〕実施例1の〔熱成物の調製〕で得られた熱成物と、この熱成物の調液から3日目に調液した比較例2のシランカップラー加水分解液とを、熱成物調液から10日目（シランカップラー加水分解液の調液から7日目）に配合した。配合直後の液GC分析およびGPC分析を行った。GC分析チャートを図-21に、GPC分析チャートを図-34に示す。以上、一連の実施例及び比較例における時間経過と各図の関係を表-2に示す。

【0064】

【表3】

表-2 各分析サンプルの調液時からの経過時間と、各図の関係

経過時間		分析法	実施例1 組成物C (RUF S /VTMS)	実施例2	比較例1 熟成物 (RUF S)	比較例2 VTMSの加水 分解物	比較例3 組成物とVTMS 加水分解物を分析 直前に混合した物
組成物を 調液してから	組成物C(VTMS添加) を調液してから						
74時間後 (3日後)	2時間後	GC GPC	図10 図22		図26	図17 図30	
4日後	1日後	GC GPC Si-NMR	図11 図23 図34		図14 図27 図36	図18 図31 図19	
6日後	3日後	GC GPC	図12 図24		図15 図28	図19 図32	
10日後	7日後	GC GPC Si-NMR	図13 図25 図35		図16 図29 図37	図20 図33	図21
組成物D合成直後 組成物E(溶媒抽出後) 組成物E(//)		GPC GC GPC		図46 図47 図48			

図10～21、47 : GC分析チャート

図22～33、46、48 : GPC分析チャート

図34～37 : Si-NMR分析チャート

図38 : GPC分析のポリプロピレングリコール検量線

【0065】また、GPC分析におけるポリプロピレングリコールの検量線を図-38に示す。又、実施例1の組成物CのGPC経時変化のマルチプロットチャート及び分子量分布を図-39及び表-3に、比較例1の熟成物のGPC経時変化のマルチプロットチャート及び分子量分布を図-40及び表-4に、比較例2のシランカップラーの加水分解物のGPC経時変化のマルチプロットチャート及び分子量分布を図-41・42及び表-5に、比較例3の混合液のGPC経時変化のマルチプロットチャート及び分子量分布を図-43及び表-6に示す。更に、実施例1の組成物C及び比較例3の混合物の調液3日後と7日後のGPCチャートのマルチプロットを図-44・45に示す。

【0066】〔縮合反応物の確認〕

(GC分析結果による確認) 熟成物(RUF S)では、調液4日後以降ではGC分析においては、図-14～16で示す様に検出できないぐらいの高分子に成長している。リテンションタイム1～1.3分は溶媒のメタノール及び加水分解副生物のメタノールである。4.7分のピークは、不明であるが触媒のマレイン酸由来のものと思われる。又、7.5分は分析上内部標準物として用いたsec-tert-ブチルベンゼンである。又、ビニル系シランカップラー(VTMS)の加水分解物では、図-17～20で示す様に、リテンションタイム4～7分に官能基のメトキシ基がヒドロキシ基及びエトキシ基又は*

*これらが複合的に置換したモノマー体である。同様に、9～12分が2量体であり、12.4～17.3分が3量体、それ以後は4量体の順で検出される。これらのピークの同定は、GC-Massを用いて解析した結果である。VTMSの加水分解物では、調液7日後でも明らかにGC分析で検出できるものであることが判明した。

【0067】一方、熟成物とVTMSとを縮合反応させた組成物Cでは、図-10～13に示す様に、VTMS添加後2時間後、1日後及び3日後で、VTMSの加水分解物が前述のVTMSのみの加水分解物の同じ時期のGC検出量に比べ、非常に少ないことが判る。更に、7日後ではVTMS加水分解物は、ほとんど検出されなくなっている。これらの結果から、組成物Cではテトラメトキシシラン・オリゴマーの加水分解物である熟成物とシランカップラー(VTMS)は縮合反応により、かなり効率よく複合化しているものと考えられる。このことは、組成物Cの調液後7日後の図-13と、同じ放置日数で分析直前に熟成物とVTMS加水分解物を混合した図-21とを比較すると、前者はVTMS加水分解物がほとんど認められないのに対し、後者はVTMS加水分解物が明らかに認められることから明白であると言える。また、図-47に示す様に実施例2において、熟成物(RUF S:組成物D)とVTMSを加熱して、還流下で短時間で反応させた組成物Eについても、VTMS加水分解物の残存が非常に少ないことから、熟成物とV

TMSが反応し複合化していることが判る。

【0068】(GPC分析結果による確認)一連の分子量は、図-38に示す検量線にしたがって、ポリプロピレングリコール換算で求めたものである。熱成物(RUFS)については、図-26~29及び図-40と表-4に示す様に、調液後3日~10日後の間では重量平均分子量で843~1046の範囲で徐々に高分子量化していることが判る。また、ビニル系シランカップラー(VTMS)のみの加水分解物については、図-30~33・41・42及び表-5に示す様に、調液後40分~7日後の間では重量平均分子量で186~372の範囲で徐々に高分子量化しているが、熱成物と比べるとかなり低い分子量範囲であることが判る。又、GPC分析ではサンプルをTHF(テトラヒドロフラン)で希釈してサンプル濃度5重量%にして測定した。THF希釈によるサンプルの経時変化の影響を確認する目的で、図-41に示す様に、VTMS加水分解液(調液5日後)をTHF希釈した液を、3日間放置し再測定したところ、分子量的にはほとんど変化しないことから、THFによる希釈操作は分析上問題ないことが確認された。

【0069】一方、熱成物とVTMSとを縮合反応させた組成物Cについては、図-22~25・39及び表-3に示す様に、VTMS添加後2時間~7日後の間では重量平均分子量で660~1082の範囲で徐々に高分*

*子量化しているが、経時と共に分子量200~400付近のVTMSのみの加水分解物が、特に減少していることが判る。これらの結果から、組成物Cではテトラメトキシシラン・オリゴマーの加水分解物である熱成物とシランカップラー(VTMS)は縮合反応により、かなり効率よく複合化しているものと考えられる。このことは、組成物Cの調液後3日及び7日後の液と、同じ放置日数で分析直前に、熱成物とVTMS加水分解物とを混合した液のGPCチャートのマルチプロットである図-44及び図-45から、組成物Cでは明らかに低分子量のVTMS加水分解物の減少が顕著であり、一方の高分子量物が増加していることから明白であると言える。

【0070】尚、上述した熱成物とVTMSの加水分解物とを、分析直前に混合した液のGPCチャートを図-43及び分子量分布を表-6に示す。これから、この混合液は、高分子サイドの熱成物(RUFS)と低分子サイドのVTMS加水分解物の混合物であることが判る。また、実施例2においても、図-46に示す熱成物(RUFS:組成物D)とVTMSを加熱して、還流下で短時間で反応させた、図-48の組成物Eについても、VTMS加水分解物の残存が非常に少ないことから、熱成物とVTMSが反応し複合化していると考えられる。

【0071】

【表4】

(表-3) R U F S / V T M S 調製液 ピーク全体の平均分子量

試料調製後 経過時間	MN × 10 ³	MW × 10 ³	MZ × 10 ³	MV × 10 ³	MW / MN	MZ / MW	面積 × 10 ⁴
2 時間後	4.12	6.60	9.80	6.60	1.60	1.49	9.25
1 日後	5.88	7.99	11.21	7.99	1.41	1.40	9.59
3 日後	5.61	9.41	13.60	9.41	1.42	1.44	9.88
7 日後	7.48	10.82	15.91	10.82	1.45	1.47	9.93

MN : 数平均分子量
MW : 重量平均分子量
MZ : Z 平均分子量
MV : 粘度平均分子量

【0072】

※ ※【表5】

(表-4) R U F S ピーク全体の平均分子量

試料調製後 経過時間	MN $\times 10^3$	MW $\times 10^3$	MZ $\times 10^3$	MV $\times 10^3$	MW /MN	MZ /MW	面積 $\times 10^3$
8日後	6.97	8.43	1.05	8.43	1.21	1.25	5.21
4日後	7.06	8.59	1.08	8.59	1.22	1.25	5.11
6日後	7.65	9.46	1.23	9.46	1.24	1.30	5.29
10日後	8.20	10.46	1.40	10.46	1.26	1.34	5.58

MN : 数平均分子量
 MW : 重量平均分子量
 MZ : Z 平均分子量
 MV : 粘度平均分子量

[0073]

20【表6】

(表-5) V T M S 加水分解液 ピーク全体の平均分子量

試料調製後 経過時間	MN $\times 10^3$	MW $\times 10^3$	MZ $\times 10^3$	MV $\times 10^3$	MW /MN	MZ /MW	面積 $\times 10^3$
40分後	1.73	1.86	2.02	1.86	1.07	1.09	2.44
80分後	1.82	1.96	2.17	2.06	1.13	2.99	2.54
2時間後	1.90	2.19	2.18	2.19	1.15	4.19	2.70
4時間後	2.05	2.50	1.82	2.50	1.22	7.28	2.83
1日後	2.65	2.93	3.21	2.93	1.11	1.10	3.20
3日後	3.23	3.49	3.61	3.49	1.08	1.09	3.35
7日後	3.41	3.72	4.11	3.72	1.09	1.11	3.53

MN : 数平均分子量
 MW : 重量平均分子量
 MZ : Z 平均分子量
 MV : 粘度平均分子量

[0074]

※ ※【表7】

(表-6) ^{RUF&VTMS}_{加水分解液} 測定前混合品 ピーク全体の平均分子量

試料調製後 経過時間	MN × 10 ³	MW × 10 ³	MZ × 10 ³	MV × 10 ³	MW / MN	MZ / MW	面積 × 10 ⁴
2 時間後	3.66	6.23	9.57	6.23	1.71	1.53	7.61
1 日後	3.95	6.25	9.58	6.25	1.58	1.53	8.61
3 日後	4.83	7.05	10.69	7.05	1.46	1.52	8.67
7 日後	5.11	7.71	12.19	7.71	1.51	1.58	9.01

MN : 数平均分子量
MW : 重量平均分子量
MZ : Z 平均分子量
MV : 粘度平均分子量

【表8】

表-7 実施例2 : 組成物Eの平均分子量

Mn × 10 ³	Mw × 10 ³	Mz × 10 ³	Mv × 10 ³	Mw / Mn	Mz / Mw	面積 × 10 ⁴
8.16	1.12	1.51	1.12	1.38	1.35	2.88

Mn : 数平均分子量
Mw : 重量平均分子量
Mz : z 平均分子量
Mv : 粘度平均分子量

【0075】表-3は、GPC分析から求めた、実施例1で得られた組成物Cの分子量及び分子量分布の経時変化の一覧、表-4はGPC分析から求めた、比較例1で得られた熱成物の分子量及び分子量分布の経時変化の一覧、表-5は、GPC分析から求めた、比較例2で得られたVTMS加水分解物の分子量及び分子量分布の経時変化の一覧、表-6はGPC分析から求めた、比較例3における熱成物とVTMS加水分解物とを測定直前に混合した混合液の、分子量及び分子量分布の経時変化の一覧である。表-7は、GPC分析から求めた、実施例2で得られた組成物Eの分子量及び分子量分布である。

【0076】(Si-NMR分析結果による確認) 組成物CのVTMS添加後1日後及び7日後(熱成物(RUF&S)の調液から4日後及び10日後に相当)の分析チャートを、図-34及び図-35に示す。又、熱成物(RUF&S)の調液後4日後及び8日後の分析チャートを、図-36及び図-37の示す。図中のQ0'~Q3'はVTMS由来のSi元素の架橋度を示すピークであり、Q1~Q4は熱成物由来のSi元素の架橋度を示すピークである。例えば、テトラアルコキシシランを完全に加水分解縮合反応させた場合、シリカ(SiO₂)となり、この時のSi元素の架橋度(Si元素1モル当たり*50

*の、酸素元素のモル分率)は2.0である。組成物C及び熱成物のSi元素の縮合度は、Q0'~Q3'及びQ1~Q4のピーク面積の積分値から求めることが出来る。その結果、組成物CではVTMS添加1日後で1.33、7日後で1.50であった。又、熱成物では、調液4日後で1.24、10日後で約1.32~1.36であった。このことから、組成物CのSi元素の縮合度は、熱成物のそれに比べ明らかに高縮合化しており、熱成物とビニル系シランカップラー(VTMS)とが縮合反応していることが十分に推察できる。

【0077】[コーティング膜状硬化物の形成] アルミニウム基材(JIS1100、厚さ0.1mm)を、実施例1で得られた組成物Cの液に浸漬し、引き上げ速度5mm/秒で引き上げた。この塗布基材を室温で5分間放置した後、電気炉で150℃、1時間加熱硬化した。得られたコーティング膜の膜厚は1.9ミクロンであり、鉛筆硬度は9Hであった。又、直径6mmφのSUS棒で180°曲げ加工してもクラック発生はなかった。耐薬品性は5%硫酸を滴下し、一日放置後、コーティング塗膜を目視観察したが変化は見られなかった。

【0078】

【発明の効果】本発明により、液状で長期間安定な硬化

性組成物を得ることができる。又、本発明により、各種基板、粉粒体、線状物等の基材に適用でき、耐汚染性、耐熱性、耐擦傷性、耐候性、耐酸性、耐薬品性に優れた特性を有し、高硬度且つ曲げ加工性に優れたクラック発生のない膜厚の厚いコーティング膜を得ることができる。また、各種粉体表面をガラス質膜でコーティングし、かつ各種シランカップラーを併用することが可能であることからFRP、人造大理石等の各種マトリックスとフィラーとの密着性に顕著な効果を発現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】組成物Aの散乱強度の測定データ

【図2】組成物Bの散乱強度の測定データ

【図3】組成物Aのスリット補正後のポイントビームデータ

【図4】組成物Bのスリット補正後のポイントビームデータ

【図5】組成物A中の微小粒子の慣性半径の分布

【図6】組成物B中の微小粒子の慣性半径の分布

【図7】組成物A中の微小粒子の球假定半径の分布

【図8】組成物B中の微小粒子の球假定半径の分布

【図9】実施例1（テトラメトキシシラン・オリゴマーの合成）で得られたテトラメトキシシラン・オリゴマーの散乱強度の測定データ

【図10】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加2時間後のGPC測定チャート

【図11】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加1日後のGPC測定チャート

【図12】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加3日後のGPC測定チャート

【図13】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加7日後のGPC測定チャート

【図14】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液4日後のGPC測定チャート

【図15】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液6日後のGPC測定チャート

【図16】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液10日後のGPC測定チャート

【図17】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液2時間後のGPC測定チャート

【図18】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液1日後のGPC測定チャート

【図19】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液3日後のGPC測定チャート

【図20】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液7日後のGPC測定チャート

【図21】比較例3における熱成物（調液10日後）と

VTMS加水分解物（調液7日後）とを、測定直前に混合した混合液のGPC測定チャート

【図22】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加2時間後のGPC測定チャート

【図23】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加1日後のGPC測定チャート

【図24】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加3日後のGPC測定チャート

【図25】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加7日後のGPC測定チャート

【図26】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液3日後のGPC測定チャート

【図27】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液4日後のGPC測定チャート

【図28】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液6日後のGPC測定チャート

【図29】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液10日後のGPC測定チャート

【図30】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液2時間後のGPC測定チャート

【図31】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液1日後のGPC測定チャート

【図32】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液3日後のGPC測定チャート

【図33】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の調液7日後のGPC測定チャート

【図34】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加1日後の²⁹Si-NMR測定チャート

【図35】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）のVTMS添加7日後の²⁹Si-NMR測定チャート

【図36】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液4日後の²⁹Si-NMR測定チャート

【図37】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の調液8日後の²⁹Si-NMR測定チャート

【図38】ポリプロピレングリコールによるGPC検量線

【図39】実施例1で得られた組成物C（RUF/S/V TMS）の経時変化を示す、GPC測定チャートのマルチプロット

【図40】比較例1で得られた熱成物（RUF/S）の経時変化を示す、GPC測定チャートのマルチプロット

【図41】比較例2で得られたビニル系シランカップラー（VTMS）加水分解物の、THF希釈の影響を確認したGPC測定チャートのマルチプロット

33

【図42】比較例2で得られたビニル系シランカップラー(VTMS)加水分解物の、経時変化を示す、GPC測定チャートのマルチプロット

【図43】比較例3における熟成物とVTMS加水分解物とを、測定直前に混合した混合液のGPC測定チャートのマルチプロット

【図44】実施例1で得られた組成物C(RUFS/VTMS)のVTMS添加3日後の液と、比較例3における熟成物(調液6日後)とVTMS加水分解物(調液3日後)とを、測定直前に混合した混合液のGPC測定チャートのマルチプロット

34

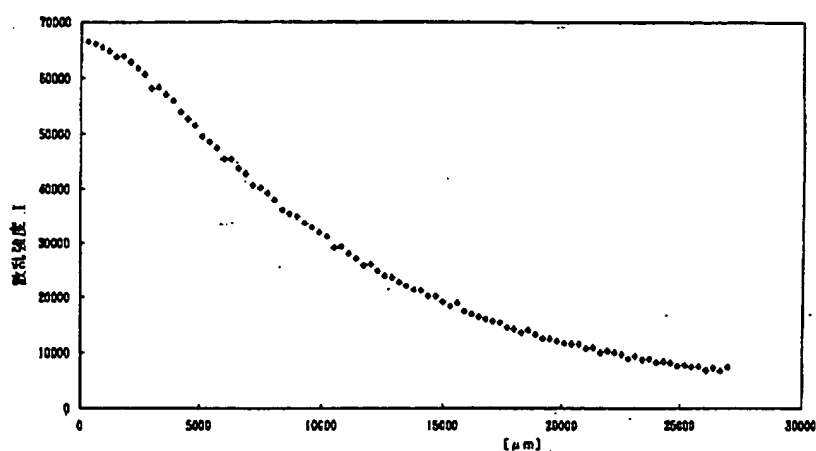
【図45】実施例1で得られた組成物C(RUFS/VTMS)のVTMS添加7日後の液と、比較例3における熟成物(調液10日後)とVTMS加水分解物(調液7日後)とを、測定直前に混合した混合液のGPC測定チャートのマルチプロット

【図46】実施例2で得られた組成物D(RUFS)の合成直後のGPCチャート

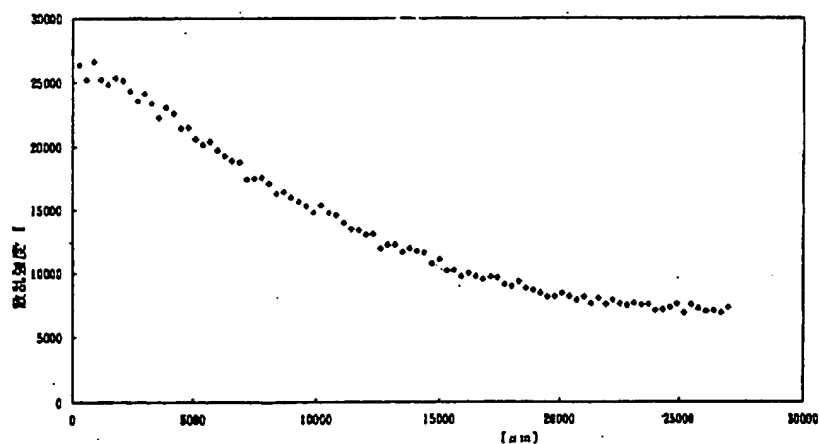
【図47】実施例2で得られた組成物E(RUFS/VTMS)の冷蔵庫1保存後のGCチャート

【図48】実施例2で得られた組成物E(RUFS/VTMS)の冷蔵庫1保存後のGPCチャート

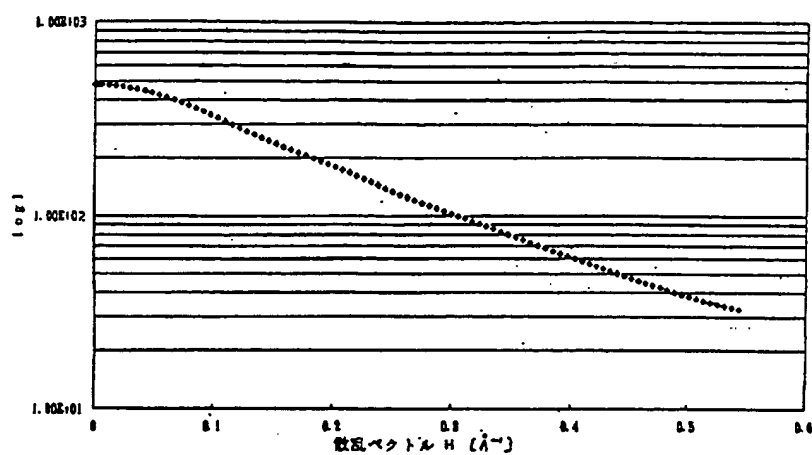
【図1】



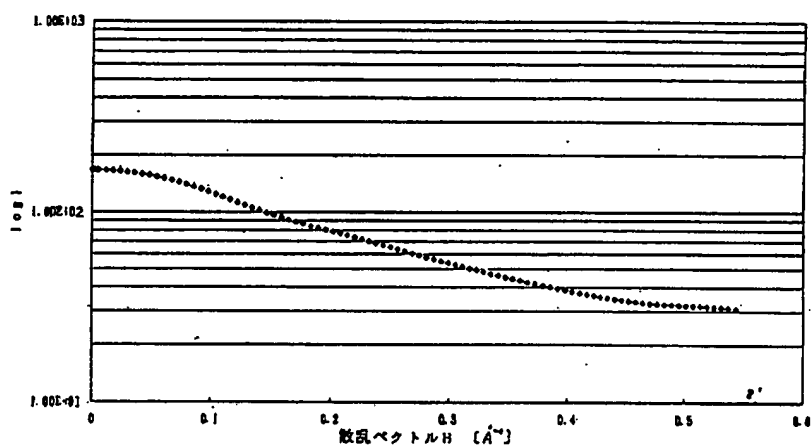
【図2】



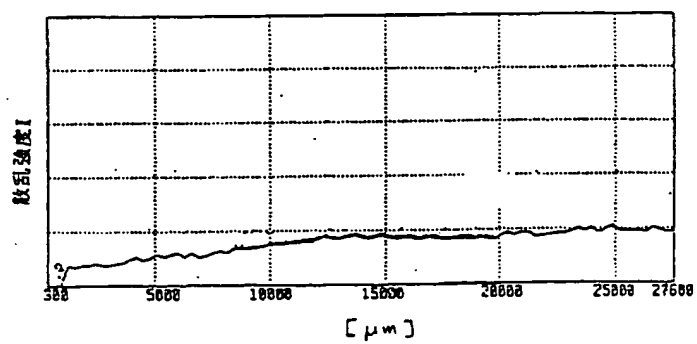
【図3】



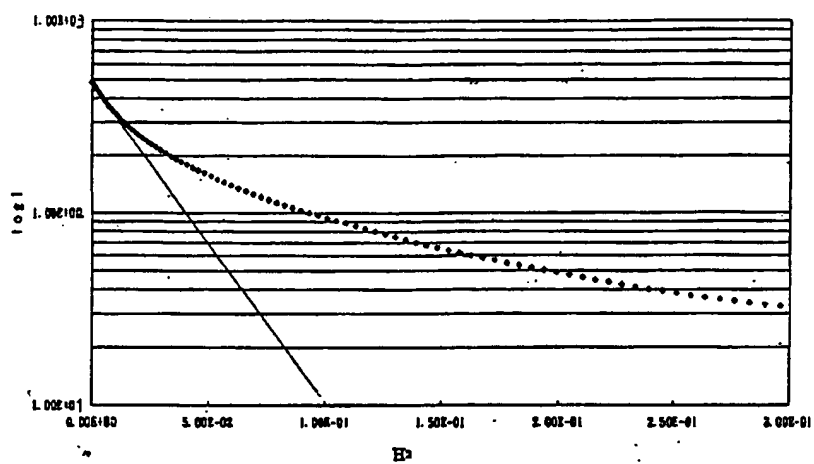
【図4】



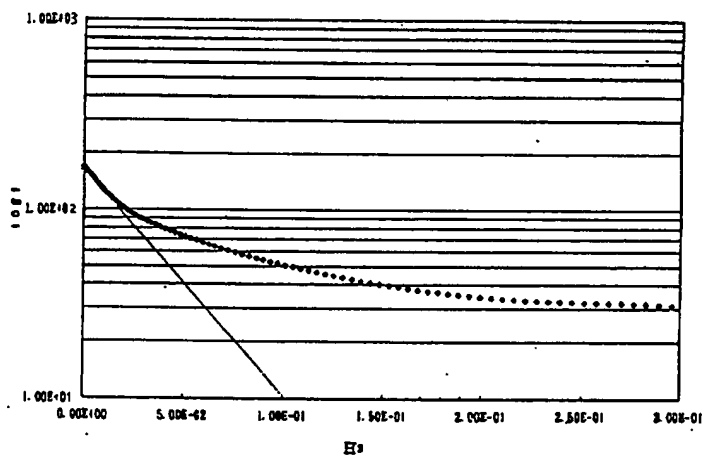
【図9】



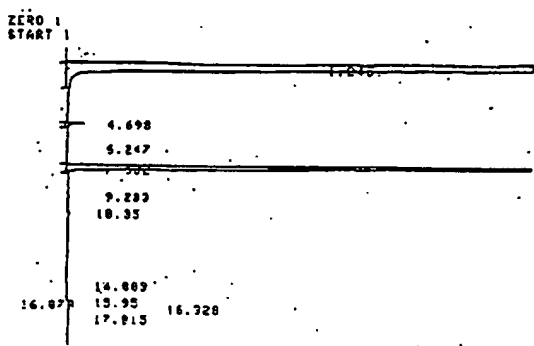
【図5】



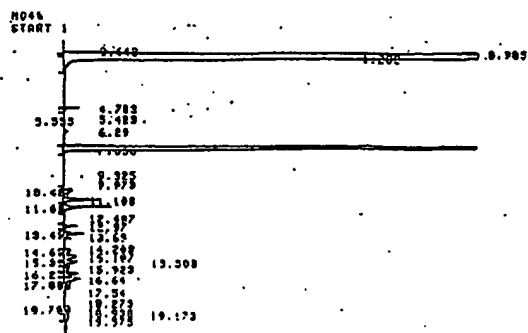
【図6】



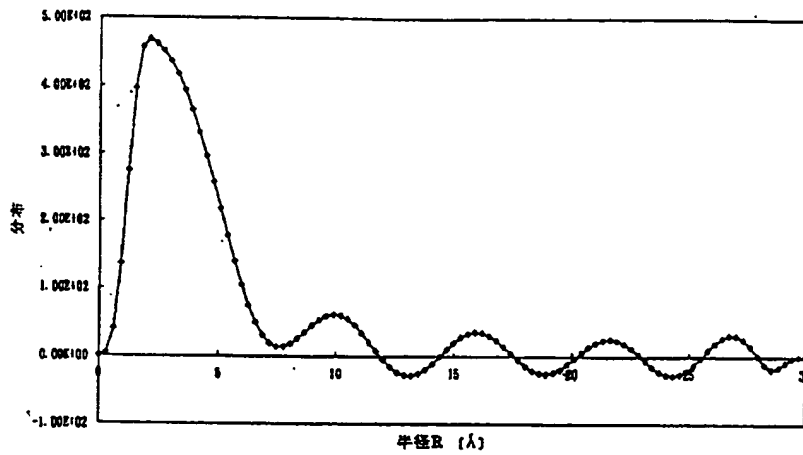
【図16】



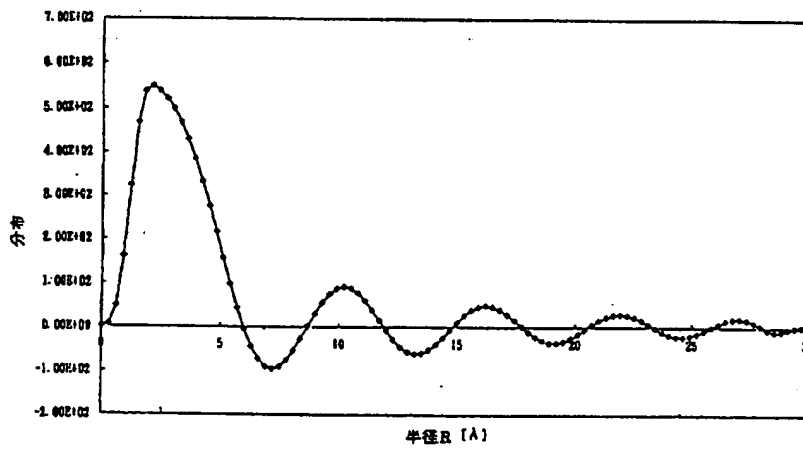
【図21】



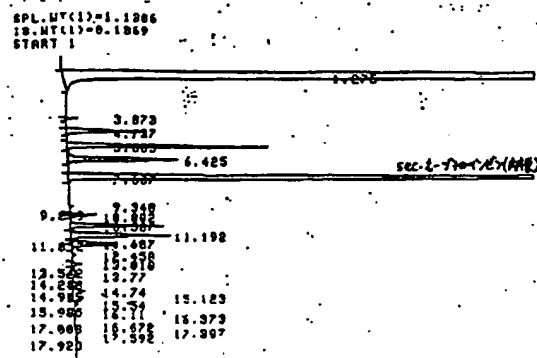
【図7】



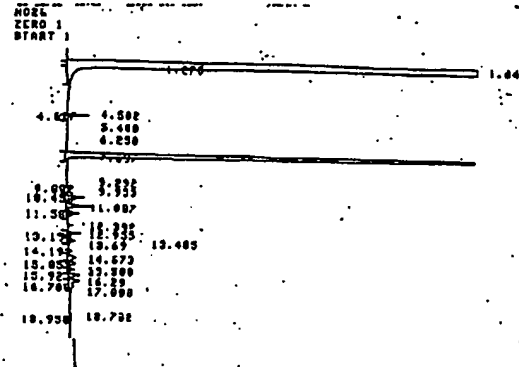
【図8】



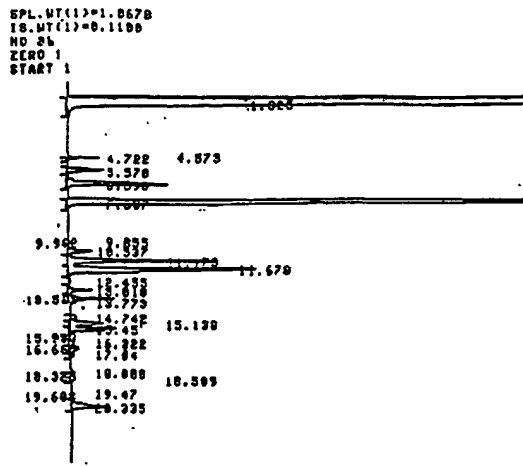
【図10】



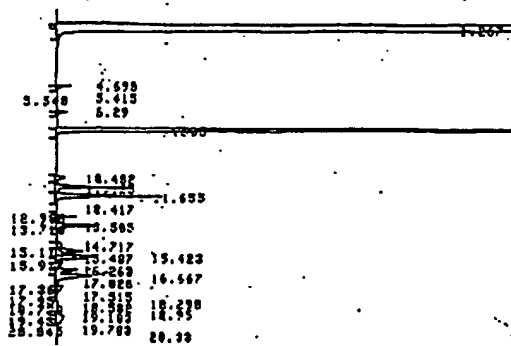
【図12】



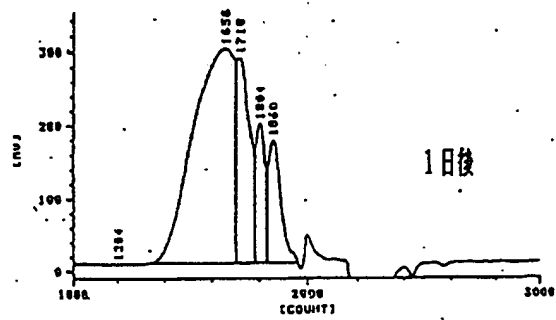
【図18】



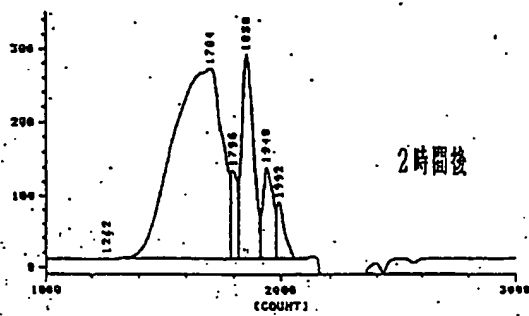
【図20】



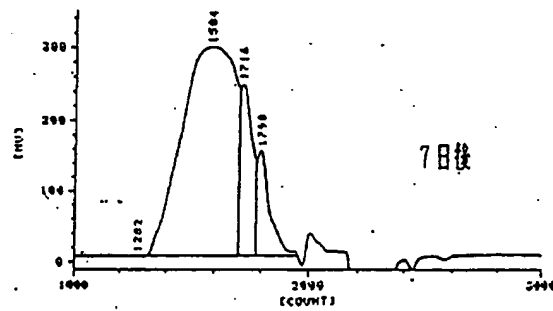
【図23】



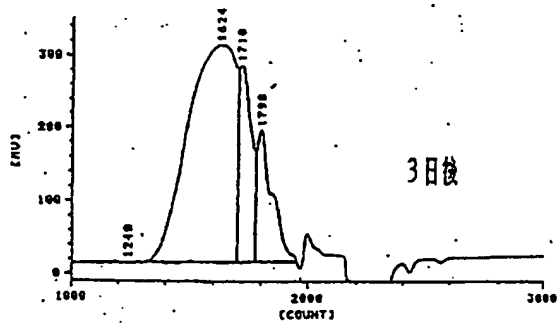
【図22】



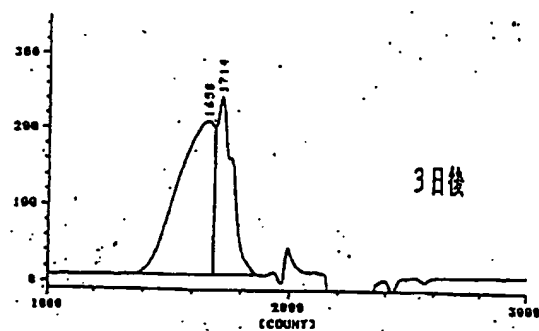
【図25】



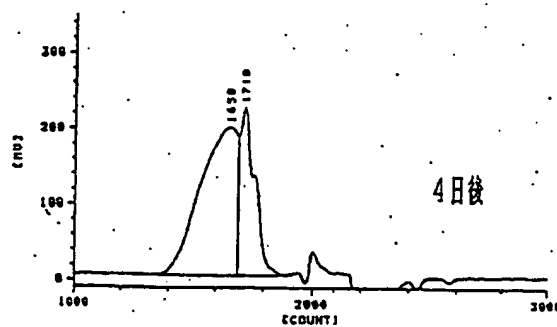
【図24】



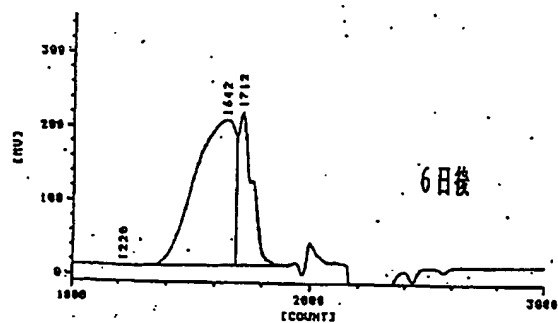
【図26】



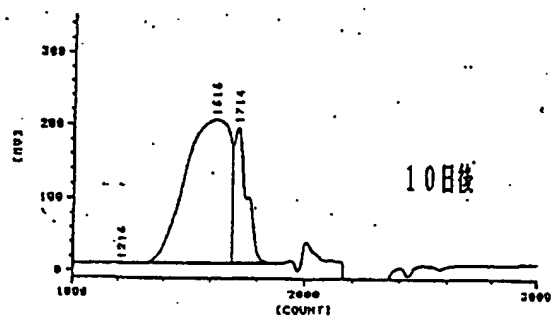
【図27】



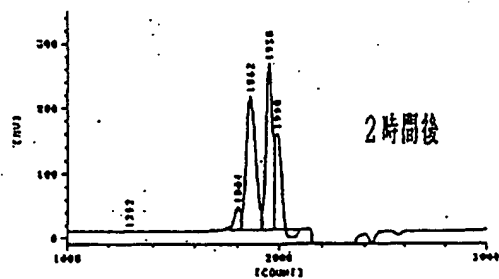
【図28】



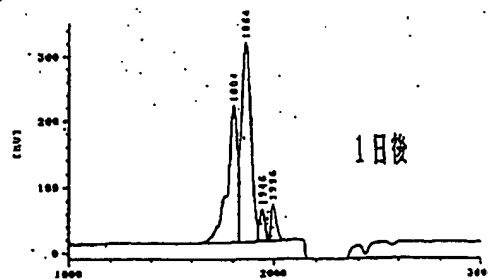
【図29】



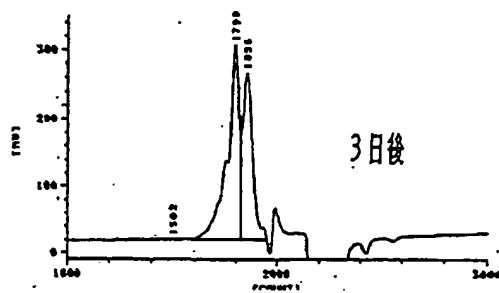
【図30】



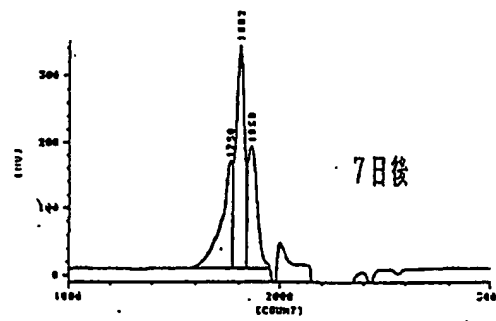
【図31】



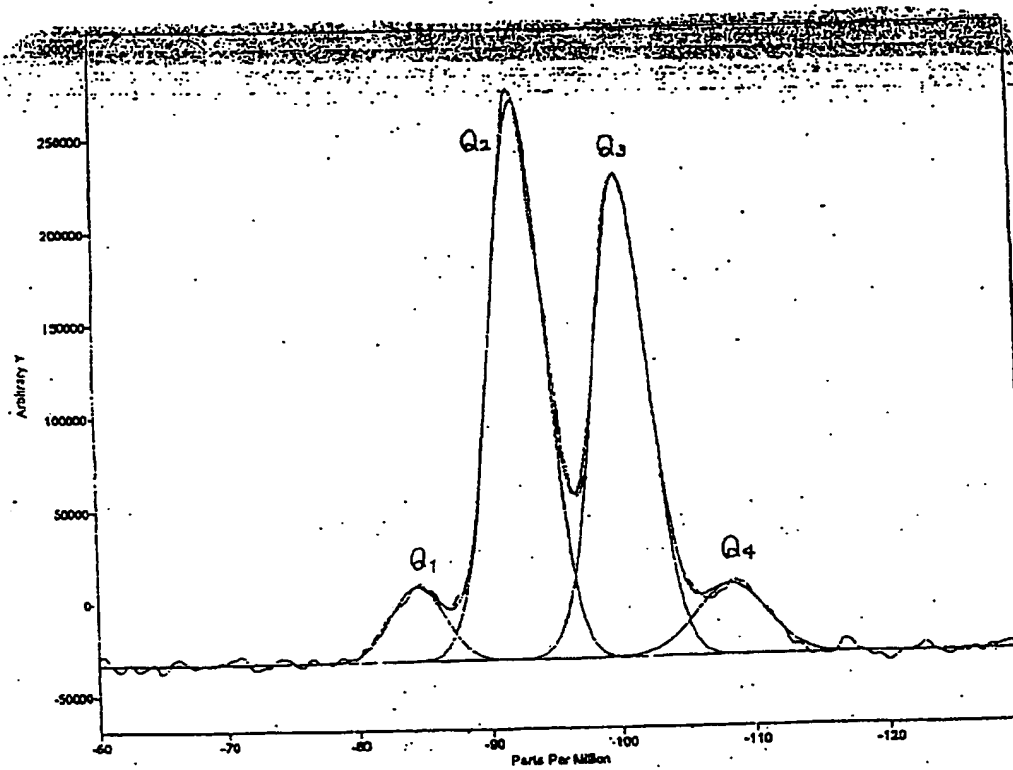
【図32】



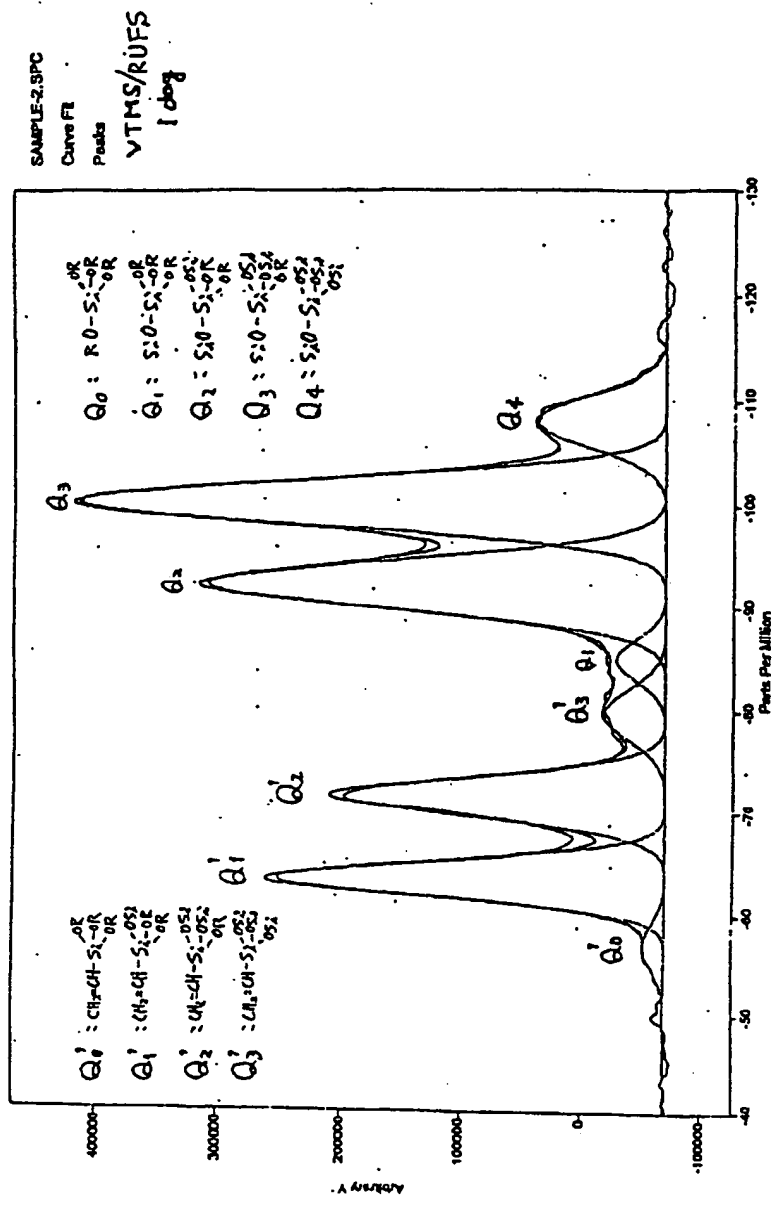
【図33】



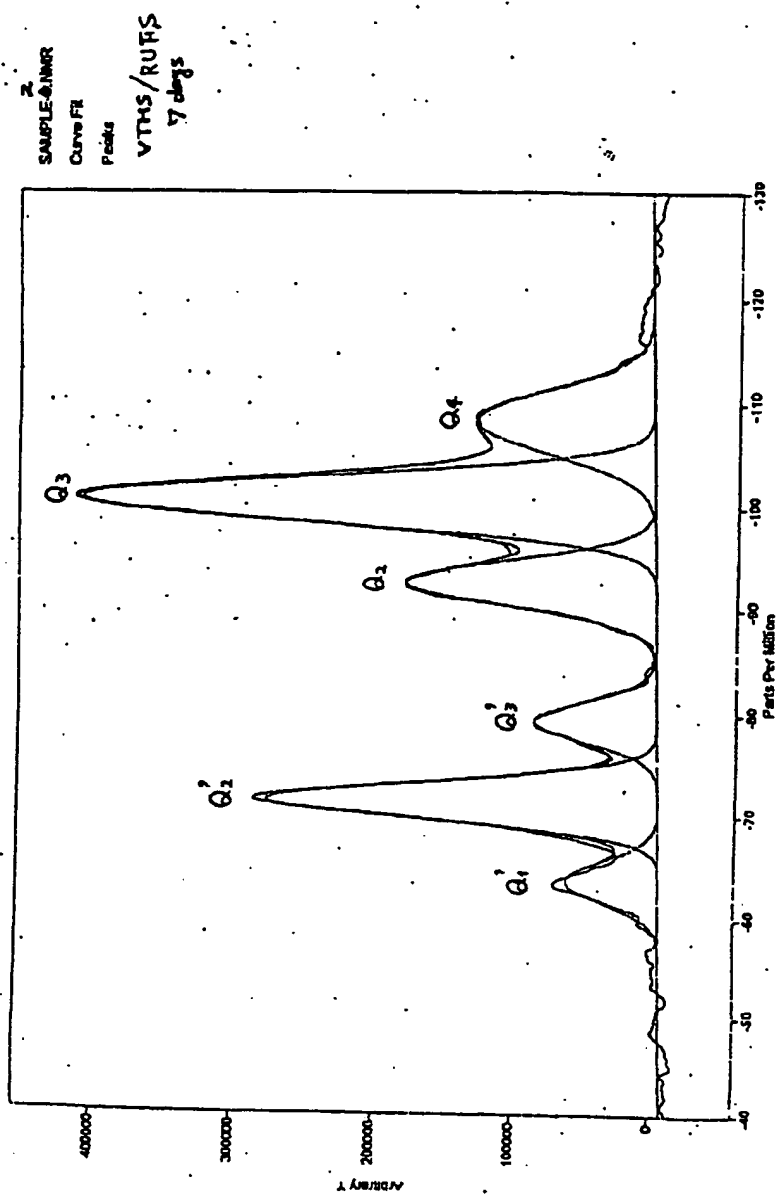
【図36】



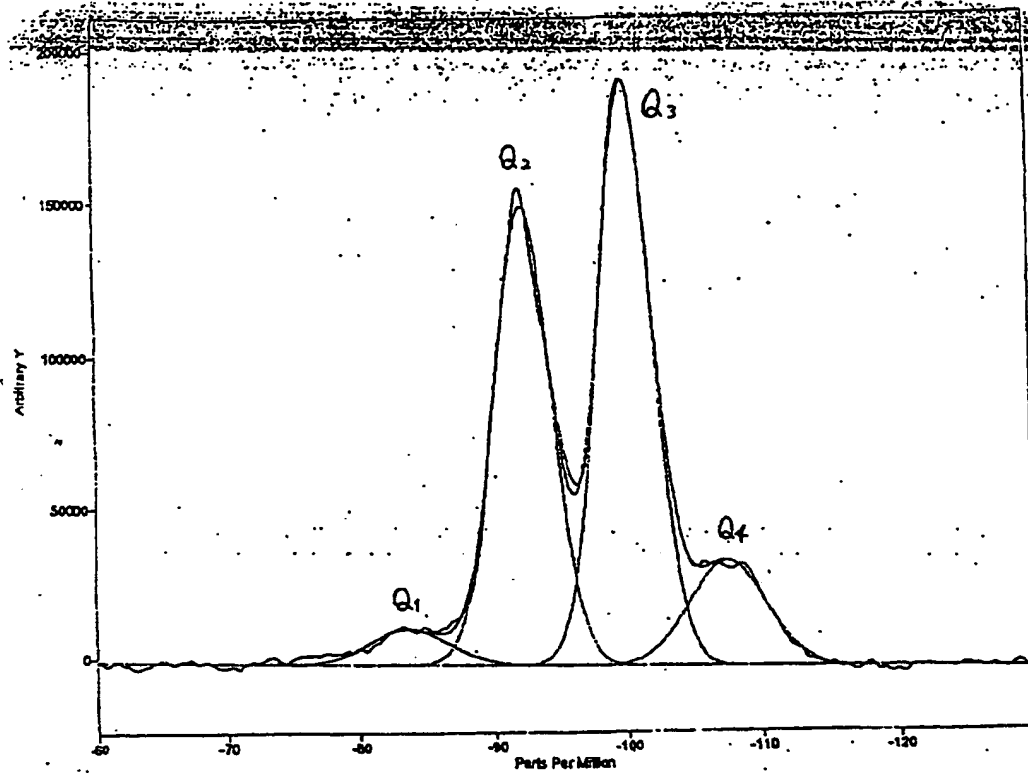
【図34】



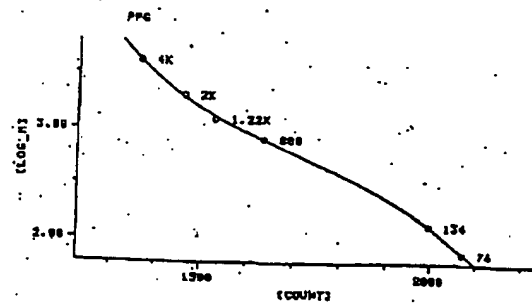
【図35】



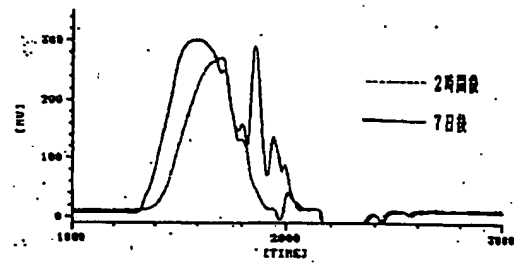
【図37】



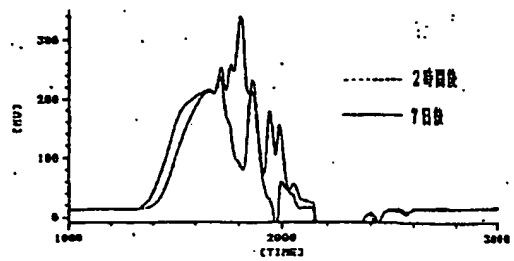
【図38】



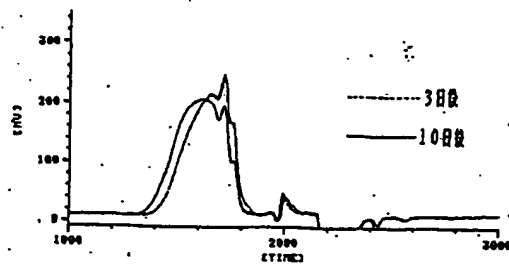
【図39】



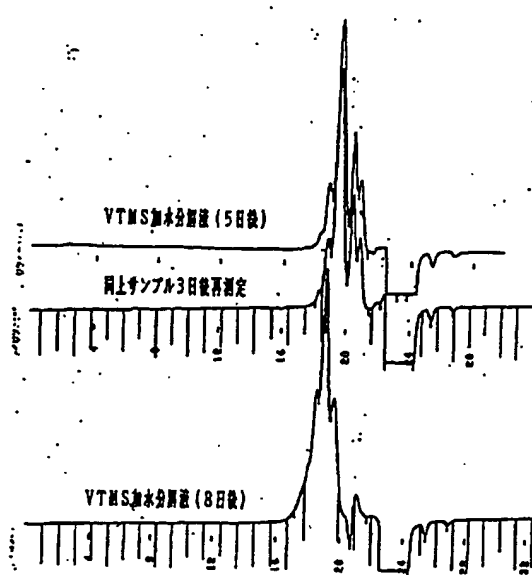
【図43】



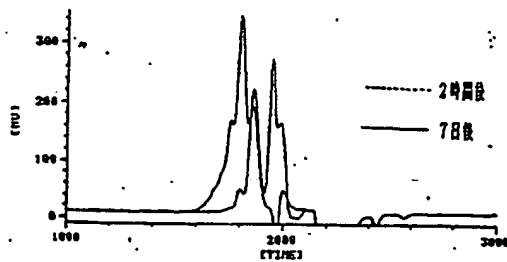
【図40】



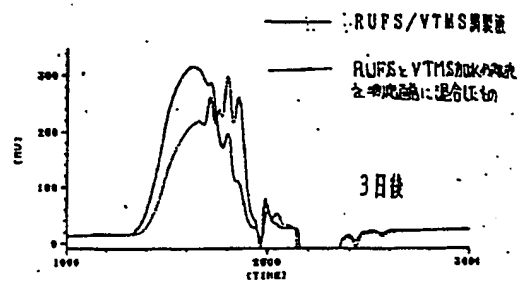
【図41】



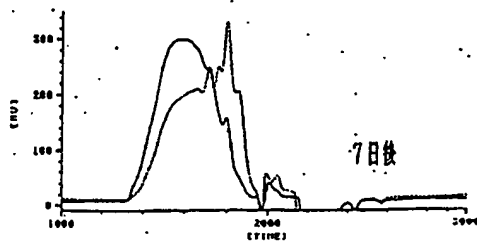
【図42】



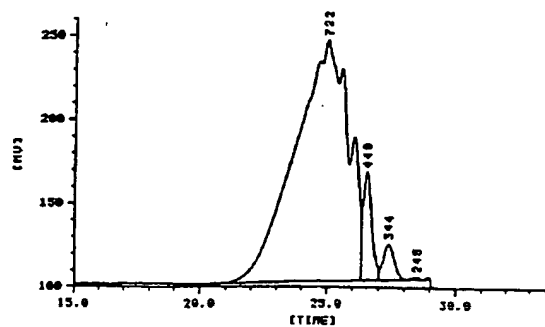
【図44】



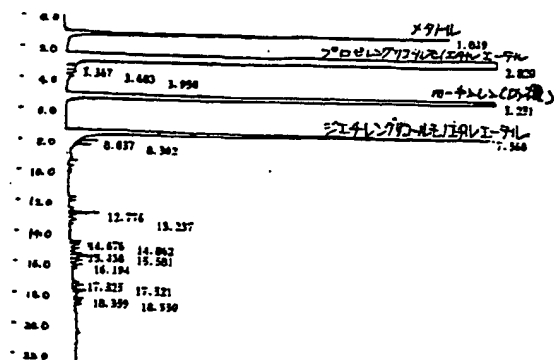
【図45】



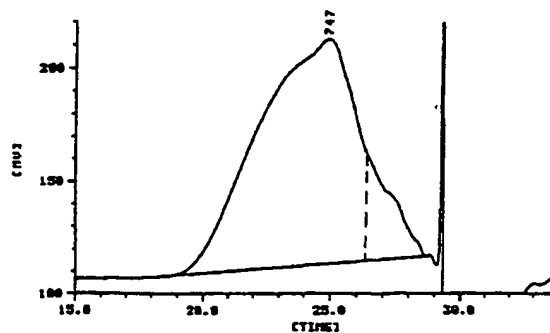
【図46】



【図47】



【図48】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 穂積

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎開発研究所内

(72)発明者 松添 信行

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三
菱化学株式会社新規事業開発室内

✓

(19) Japan Patent Office
(12) Public Patent Disclosure Bulletin
(11) Public Patent Disclosure Bulletin No.: 9-165450
(43) Public Patent Disclosure Bulletin Date: June 24, 1997

(51) Int. Cl.6	Identification Code	Internal File Nos.	FI Tech. Indic.
C 08 G	77/06	NUB	
C 08 K	5/15		
	5/54		
C 08 L	83/04	LRR	
C 09 D	183/04	PMS	
C 08 G	77/06	NUB	
C 08 K	5/15		
	5/54		
C 08 L	83/04	LRR	
C 09 D	183/04	PMS	
Request for Examination:		Not yet made	
Number of Inventions:		17 OL	Total Pages: 30

(21) Patent Application No.: 8-270185
(22) Patent Application Date: October 11, 1996
(31) Priority Application No.: 7-265839
(32) Priority Date: October 13, 1995
(33) Priority Country: Japan (JP)
(72) Inventors:

Tsuyoshi Sawai	Kurosaki Development Laboratory, Mitsubishi Chemical Co.	1-
	1 Kurosaki Joseki, Hachiman Nishi-ku, Kita Kyushu-shi	
Seiichiro Tanaka	Kurosaki Development Laboratory, Mitsubishi Chemical Co.	1-
	1 Kurosaki Joseki, Hachiman Nishi-ku, Kita Kyushu-shi	
Hiroshi Kobayashi	Kurosaki Development Laboratory, Mitsubishi Chemical Co.	1-
	1 Kurosaki Joseki, Hachiman Nishi-ku, Kita Kyushu-shi	

(74) Applicant: Mitsubishi Chemical Co. 000005968 2-5-2 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo
Agent: Atsushi Hasegawa, Patent Attorney
Continued on last page

(54) Title of Invention: CURABLE COMPOSITION, METHOD OF MANUFACTURING IT, AND CURED ARTICLES

(57) Abstract:

Purposes of Invention: To obtain a coating film which can be applied to substrates such as various kinds of boards, powders, fibers, etc., which has excellent properties, such as resistance to soiling, heat resistance, scratch resistance, weather resistance, acid resistance, chemical resistance, etc., and which can form a thick film with high hardness and bending workability without producing cracks; to obtain cured articles which can realize marked effectiveness in adhesiveness between various kinds of matrices, such as FRP, artificial marble, etc., and fillers since it can be used to coat various

kinds of powder surfaces with glassy films and can be used together with various kinds of silane couplers; and to obtain excellent compositions which are very stable in liquids.

Means of Achieving These Purposes: A curable composition which contains a condensate of a hydrolyzate of a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it in a matured material, made by adding water to a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it at 0.05 mol or more times the alkoxyl groups in the tetraalkoxysilane and/or lower condensate of it and maturing it, and an organic compound with 2 or more functional groups which can undergo a condensation reaction with this hydrolyzate.

Claims:

- (1) A curable composition which contains a condensate of a hydrolyzate of a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it in a matured material, made by adding water to a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it at 0.05 mol or more times the alkoxyl groups in the tetraalkoxysilane and/or lower condensate of it and maturing it, and an organic compound with 2 or more functional groups which can undergo a condensation reaction with this hydrolyzate.
- (2) A curable composition in accordance with Claim 1, characterized in that the hydrolyzate of a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it in a cured material forms microparticles with inertial radii of 40 Å or less.
- (3) A curable composition in accordance with Claim 2 in which the weight average molecular weight of the microparticles is 800–4000.
- (4) A curable composition in accordance with any of Claims 1–3, characterized in that the quantity of water at the time of maturing is 0.1 mol or more times the alkoxyl groups in the tetraalkoxysilane and/or lower condensate of it.
- (5) A curable composition in accordance with any of Claims 1–4, characterized in that the quantity of water at the time of maturing is 0.2 mol or more times the alkoxyl groups in the tetraalkoxysilane and/or lower condensate of it.
- (6) A curable composition in accordance with any of Claims 1–5, characterized in that 10–1000 parts by weight methanol and/or ethanol per 100 parts by weight of the tetraalkoxysilane and/or lower condensate of it are present at the time of maturing.
- (7) A curable composition in accordance with any of Claims 1–6 in which the organic compound is a silane coupler.
- (8) A curable composition in accordance with any of Claims 1–7 in which the tetraalkoxysilane is tetramethoxysilane.
- (9) A curable composition in accordance with any of Claims 1–8 in which the non-volatile component in the solution is 10–70 wt %.
- (10) A curable composition in accordance with any of Claims 1–9 in which the appearance of the composition is a transparent liquid without precipitates.
- (11) A curable composition in which an organic polymer is compounded with the curable composition of any of Claims 1–10.
- (12) A curable composition in which a pigment and/or dye is compounded with the curable composition in any of Claims 1–11.

(13) Cured articles obtained by curing any of the curable compositions of Claims 1-12.

(14) Cured articles in accordance with Claim 13, in which the silica-converted concentration is 10-95 wt %.

(15) Cured articles in accordance with Claim 13 or Claim 14, characterized in that a coating is formed on a metal or resin substrate.

(16) A method of manufacturing a cured composition according to which

a hydrolyzate of a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it in a matured material, made by adding water to a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it at 0.05 mol or more times the alkoxyl groups in the tetraalkoxysilane and/or lower condensate of it and maturing it, and an organic compound with 2 or more functional groups which can undergo a condensation reaction with this hydrolyzate are subjected to a condensation reaction.

(17) A method of manufacturing a cured composition in accordance with Claim 16, characterized in that the condensation reaction of the hydrolyzate of a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it and the organic compounds performed by compounded the two compounds and stirring them and/or letting them stand at room temperature.

Detailed Explanation of Invention:

0001

Industrial Field of Application

This invention concerns a curable composition and a method of manufacturing it; more specifically, it concerns a curable composition which has excellent properties, such as scratch resistance, transparency, heat resistance, weather resistance, solvent resistance, acid resistance, adhesiveness, etc., and which can be applied to substrates such as various kinds of natural and synthetic silica, iron, stainless steel, aluminum, and other metals; plastics, glass, wood, cement, and other manufactured articles, aluminum hydroxide, calcium silicate, calcium carbonate, magnetic powders, metal powders, and other powders, and glass, metal, or other fibers; a method of manufacturing such a composition; and cured articles. Organic coatings, typified by varnishes, have very beautiful appearances, but they have the drawbacks of being soft and easily marred, requiring several coats to be applied, which requires time to form the coating, etc.

0002

In recent years, moreover, attempts have been made to provide high hardness, heat resistance, chemical resistance, weather resistance, etc., which are the features of inorganic substances, to coatings which are these molded substances by adding inorganic elements to the organic substances. Examples of these are the fluorine resin "Rumifuron" (trade name of Asahi Glass Co.), obtained by polymerizing a fluorine-containing monomer, and silicon resins, such as "Zemurakku" (trade name of Kanefuchi Chemical Industries Co.), obtained by polymerizing a silicon-containing monomer. However, these fluorine resins are still soft and easily marred, as well as having the new drawback that they easily adsorb oily substances and are easily soiled. These silicon resins are ordinarily obtained by copolymerizing resin monomers such as silicon-containing monomers and acrylic monomers; since the quantity of the silicon-containing monomers added is limited by the

problems of white clouding of the polymerization solution or storage stability, etc., products with silicon contents in the resin component of 10 wt % or more (as SiO₂) do not actually exist.

0003

Thus, inorganic elements have been introduced into organic compounds at the molecular design stage, but there are limits to the quantities of inorganic elements which can be contained as long as these elements are introduced into organic monomers. That is, the number of inorganic elements which can be introduced into a specific organic compound is limited. On the other hand, methods have also been developed for protecting construction materials and structures from the natural environment with inorganic compounds in order to protect their beauty and extend their usable lifetimes. For example, there is the technology of coating metal surfaces with "amorphous substances having silicon and oxygen with polysiloxane bonds as their main ingredients"; an example of this is Japanese cloisonné. Cloisonné is made by applying a raw material powder with silica as its principal ingredient to a metal surface, such as copper, and then firing and dissolving it to form an inorganic amorphous coating. The advantages of coatings made by the "amorphous substances having silicon and oxygen with polysiloxane bonds as their main ingredients" mentioned above is that they have extremely high weather resistance, scratch resistance, acid resistance, and abilities to protect appearance. However, they also have drawbacks, in that they are very brittle and weak (i.e., they are brittle and easily fractured).

0004

Problems That the Invention Is to Solve

Therefore, the inventors investigated ways of obtaining organic coatings with improved firing abilities by using the polysiloxane bonds of amorphous substances, such as the aforementioned cloisonné, in introducing silicon into organic substances, and at the same time solving the aforementioned problems associated with conventional resins and cloisonné; as a result, they proposed new coating compositions using tetramethoxysilane (Japan Public Patent Disclosure Bulletins Nos. 6-340848, 6-293782, and 6-306328; Japan Patent Application No. 5-296772; and Japan Public Patent Disclosure Bulletin No. 7-150102).

0005

However, although the coatings obtained from these coating solutions have excellent hardness, solvent resistance, and chemical resistance, the coating films obtained are thin and have insufficient flexibility, so that cracks are produced during working when the film thickness is made large, and further improvements have been desired. Furthermore, when they are used for coating inorganic powders, they have the effect of improving fluidity but the bonding strength with organic matrices such as artificial marble is insufficient, and in some cases there have been problems with insufficient strength, water resistance, and heat resistance. On the other hand, the inventors have proposed a suspension which contains special silicate hydrolyzates and which has excellent reactivity, forms coatings with high hardness and transparency, weather resistance, soiling resistance, etc., and has excellent stability in solution (WO 95/17349). However, this suspension, despite these excellent properties, is still insufficiently stable in some applications.

0006

Means of Solving These Problems

Therefore, the inventors performed careful investigations of these problems, as a result of which they discovered that cured articles which are transparent and have excellent properties can be obtained by applying a liquid composition which contains a condensation reaction product of a hydrolyzate obtained by hydrolyzing tetraalkoxysilanes under specific conditions and specific organic compounds; they also discovered that this liquid composition has excellent storage stability and maintains a high level of performance over long periods. Thus, they arrived at this invention. That is, this invention consists of a curable composition which contains a condensate of a hydrolyzate of a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it in a matured material, made by adding water to a tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it at 0.05 mol or more times the alkoxyl groups in the tetraalkoxysilane and/or lower condensate of it and maturing it, and an organic compound with 2 or more functional groups which can undergo a condensation reaction with this hydrolyzate.

0007

Working Embodiment of Invention

This invention will be explained in detail below. First, the tetraalkoxysilanes used in this invention are compounds shown by the formula $\text{Si}(\text{OR})_4$ (where R=alkyl group); among them, when tetramethoxysilane is used, the ultrafine silica powder mentioned below can be produced easily, and the properties of the coatings obtained are superior; therefore, the use of tetramethoxysilane is especially desirable. Tetramethoxysilane is a monomer (shown by the formula $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) which can be obtained by publicly known methods, such as reacting silicon tetrachloride and methanol or metallic silicon and methanol. In addition, or instead, one can use oligomers made by partially hydrolyzing and condensing these monomers. However, it is desirable to use tetramethoxysilane monomer and/or oligomers of it which are obtained by reacting silicon and methanol for applications in which it is particularly necessary to remove impurities, because impurities can be easily removed by purifying the raw materials and problems such as equipment corrosion do not arise because hydrochloric acid is not a by-product.

0008

On the other hand, since the tetramethoxysilane monomer is toxic and requires caution in handling, it is desirable to use a lower condensate (oligomer) made by partially hydrolyzing and condensing it. In producing this lower condensate one can apply publicly known methods such as Japan Public Patent Disclosure Bulletin No. 7-48454. In this invention, first of all, water is added to these tetraalkoxysilanes and/or their lower condensates, in a molar ratio of 0.05 or more with respect to the alkoxy groups in them, and maturing is performed. The quantity of water added is not particularly limited, as long as it is in a molar ratio of 0.05 or more to the alkoxy groups, but is preferable for it to be less than equimolar with the alkoxy groups. If it is equimolar with the alkoxy groups or more, the liquid will gel easily during maturing, and the manufacturing of the curable composition itself sometimes becomes difficult. Moreover, since the water concentration remaining in the liquid is high, problems may be caused in its miscibility with those reactive organic compounds among the compounds mentioned below which have particularly high lipophilicities. In addition, when it is applied to substrates which repel moisture, its affinity with the substrate will be poor, and the liquid may be repelled, or the substrate may be corroded.

0009

On the other hand, if the water content is less than a molar ratio of 0.05 to the alkoxy groups, the condensation reaction with the reactive organic compounds mentioned below will be insufficient and problems with the coating properties such as whitening of the coating, reduced hardness, or reduced solvent resistance may be caused. If the molar ratio of the quantity of water to the alkoxy groups is made more than 0.1, the condensation reaction with the reactive organic compounds will be accelerated and the effect of preventing problems such as whitening of the coating film which occur when the coating is performed, or problems with the coating properties, such as reduced hardness, will be marked. Furthermore, if the ratio is made 0.2 or greater, the condensation reaction with the reactive organic compounds will be accelerated and it will be possible to form cured articles with better hardness and solvent resistance. Furthermore, if it is made 0.3 or greater, the self-cross-linking of the alkoxysilane itself will be accelerated and the "reactive ultrafine silica powder" mentioned below will be easily formed; therefore, it will be possible to form coatings with excellent hardnesses and solvent resistances.

0010

Furthermore, if the ratio is made 0.5 or greater, the quantity of hydroxyl groups among the functional groups in the reactive ultrafine silica powder can be raised to a molar ratio of about 0.8, and the condensation reaction with the reactive organic compounds mentioned below can be easily performed by the operation of mixing the two compounds at room temperature. Furthermore, the cured articles obtained will have excellent hardness, solvent resistance, weather resistance, etc. The maturing can be performed in the presence of an organic solvent such as an alcohol. By having an organic solvent present, the storage stability of the liquid curable composition obtained can be made excellent. Examples of organic solvents which can be used are alcohols, glycol derivatives, hydrocarbons, esters, ketones, ethers, etc.; one can use one solvent or a mixture of 2 or more.

0011

Examples of alcohols which can be used are methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutanol, octanol, n-propyl alcohol, acetyl acetone alcohol, etc. Examples of derivatives which can be used are ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethylether, propylene glycol monobutylether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethylether acetate, propylene glycol monoethyl acetate, etc.

0012

Examples of hydrocarbons which can be used are benzene, toluene, xylene, etc.; examples of esters which can be used are methyl acetate, ethyl acetate, n-butyl acetate, isobutyl acetate, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, etc. One can also use ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetyl acetone, etc., and ethers such as ethyl ether, butyl ether, 2-a-methoxyethanol, 2-a-ethoxyethanol, dioxane, tetrahydrofuran, etc. Among these solvents, alcohols, especially C1-C4 methanol, ethanol, isopropanol, or butanol are preferable since they can be easily handled and have good storage stabilities in the liquid. They also produce excellent properties in the cured articles, such as coatings, obtained. Furthermore, by using methanol or ethanol, among these solvents, one can easily obtain cured articles with extremely high hardnesses.

0013

The quantity of solvent in the composition should be 10–1000 parts by weight, preferably 25–800 parts by weight, and especially preferably 50–500 parts by weight per 100 parts by weight of the alkoxysilane and/or lower alkoxysilane condensate. If it is less than 10 parts by weight, the storage stability of the curable composition will be reduced, and it will gel easily. If this quantity exceeds 5000 parts by weight, the thickness of the coating obtained will be extremely thin. During the maturing, it may also be performed in the presence of a curing catalyst, if desired.

0014

Examples of catalysts which can be used are inorganic acids, such as hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, etc.; organic acids, such as acetic acid, formic acid, paratoluene sulfonic acid, benzoic acid, phthalic acid, maleic acid, propionic acid, oxalic acid, etc.; alkali catalysts, such as sodium hydroxide, calcium hydroxide, ammonia, etc.; organic metals, metal alkoxides, e.g., dibutyltin laurylate, dibutyltin octylate, dibutyltin diacetate, or other organotin compounds; metal chelates, such as aluminum tris(acetylacetonate), titanium tetrakis(acetylacetonate), titanium bis(isopropoxy)bis(acetylacetonate), zirconium tetrakis(acetylacetonate), zirconium bis(butoxy)bis(acetylacetonate), and zirconium bis(isopropoxy)bis(acetylacetonate), etc.; and boron compounds, such as boron butoxide, boric acid, etc. However, from the point of view of obtaining storage stability of the coating liquid, as well as excellent properties of the coatings obtained, such as hardness, flexibility, etc., it is desirable to use 1 or more organic acids, metal chelates, metal alkoxides, or boron compounds.

0015

Furthermore, desirable kinds of catalysts can be selected according to the kinds of solvents used, the substrates to which the coatings are applied, the applications, etc. For example, when hydrochloric acid, nitric acid, or other mineral acids are used as catalysts, the storage stability of the liquid will be good, and the time required for the maturing discussed next can be shortened; in addition, the hardness of the cured coatings, etc., obtained will be excellent. However, they should be avoided when the coating liquid is to be applied to readily corroded substrates. In contrast, maleic acid, for example, poses little risk of corrosion, and can be matured in a comparatively short time; it is also desirable because the hardness of the cured articles obtained and the properties of the liquid, such as storage stability, will be especially good. Moreover, in cases of substrates which have poor affinities with acidic substances, the use of neutral catalysts mentioned above, such as metal chelates or metal alkoxides, will not harm the storage stability of the liquid and will allow cured articles with sufficient hardness to be obtained.

0016

The quantities of these catalyst components added are not particularly limited, as long as their functions as catalysts can be exhibited, but ordinarily they are selected within the range of about 0.1–10 parts by weight, preferably 0.5–5 parts by weight, per 100 parts by weight alkoxysilane. The methods of compounding these components are not particularly limited; for example, one can use the method of dissolving the catalyst components in water beforehand; this is desirable because a more uniform composition can be achieved than by the means of compounding them by stirring, etc. Furthermore, when catalysts which are easily decomposed by water or other solvents are used, it is desirable to compound them with the alkoxysilanes and compound the water or other solvents

with [the result] at the time of use. Furthermore, one can also use ones which are added to the other components when the catalyst components are used.

0017

The maturing of the liquid may be performed by letting it stand at room temperature, but it may also be stirred. The time it is left standing is a sufficient one so that the aforementioned partial cross-linking reaction proceeds far enough so that the desired cured article properties are obtained; it also depends on the kind of solvent present. For example, when methanol and/or ethanol are used as the solvent, approximately 1 hour or more is sufficient with hydrochloric acid, several hours or more are sufficient with maleic acid, and about 8 hours to 2 days are preferable. The time required for the maturing is also affected by the ambient temperature, but it is sometimes preferable to employ a means such as heating the liquid to approximately 20°C in an extremely dry place. In general, the maturing proceeds rapidly at high temperatures, but if the liquid is heated to a temperature above the boiling point of the solvent the solvent evaporates and gelling occurs. Therefore, heating at a temperature below the boiling point of the solvent is appropriate. However, by heating up to the boiling point of the solvent and performing the maturing by refluxing, one can complete the maturing in a short time of several hours and also prevent the solvent from evaporating away.

0018

By performing the maturing thoroughly, the partial cross-linking reaction of the tetraalkoxysilanes and/or their lower concentrates, by hydrolysis and concentration, proceeds thoroughly, and the microparticles explained below can be formed. Therefore, it is thought, whitening and cracking of the coating film obtained can be prevented, and the properties of the cured article will be especially good in other respects. In general, the method of completing the maturing is that, after the heating and hydrolysis are finished, the result is left standing to cool to room temperature. In this way, in the liquid which has gone through the maturing process (referred to below as the "matured article"), the hydrolyzate of the tetraalkoxysilanes and/or their lower concentrates which has passed through the process of partial hydrolysis and condensation by maturing can form microparticles with inertial radii of 40Å or less (referred to below as "reactive microparticle silica"). This can be easily confirmed by means such as small-angle X-ray scattering. That is, the distribution of the diffraction intensities of the incident X-rays, in the presence of microparticles, shows the diffuse scattering, called "central scattering," in the direction of the incident rays, i.e., the small-angle X-ray scattering. The scattering intensity I is given by Guinier's equation:

0019

$$I = C \exp (-H^2 R_g^2 / 3)$$

(where I : scattering intensity, H : scattering vector ($2\pi \sin 2q/l$), R_g is the inertial radius of the microparticles, C : const., l : incident X-ray wavelength, $2q$: spread angle).

If the common logarithms of both sides of this equation are taken, $\log I = \log C - (H^2 R_g^2 / 3)$; therefore, when microparticles are present, the inertial radius of the microparticles can be obtained by measuring the scattering intensity, plotting a log-log graph with respect to the scattering vector, and obtaining the slope.

0020

Furthermore, when the inertial radius is measured, a certain amount of measurement error is sometimes caused by the concentration of the liquid being measured, or by the solvent, etc. Reactive microparticle silica with the following inertial radius can also be obtained in cases in which, for the sake of accuracy, background corrections with the solvent only and measurements with dilute solutions of the liquid being tested are performed. That is, by adding water to the tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it in the molar ratio of 0.05 or more with respect to their alkoxy groups, and performing the maturing, the tetraalkoxysilane and/or a lower condensate of it can be further partially condensed and particles with inertial radii of 40Å or less can be formed. For example, it was confirmed by the inventors that, when ethanol is used as the reaction solvent and water is added in the molar ratio of 0.57 with respect to the methoxy groups in the lower condensate of tetramethoxysilane, the hydrolyzate of the tetraalkoxysilane and/or its lower condensate in the maturing article has a inertial radius of 7Å in an original solution of 16 wt % concentration, converted to silica; when this original solution is diluted 4-fold with ethanol, and the silica-converted concentration is made 4.3 wt %, particles with a inertial radius of 6Å can be formed. Furthermore, when water was added in the molar ratios of 0.3, 0.35, and 0.4 with respect to the methoxy groups of tetramethoxysilane using a methanol solvent and a tetramethoxysilane monomer, and reaction was performed for 4 hours while refluxing the methanol (at approximately 65°C), particles with inertial radii of approximately 5, 8, and 15Å were formed.

0021

These reactive microparticle silicas are extremely fine particles, and it is possible for them to exist stably. Their weight average molecular weights, measured by GPC, are about 800–4000, converted to standard polystyrene. Furthermore, most of them have weight average molecular weights of about 1000–3200. When the maturing was performed by adding water at a molar ratio of 0.57 to the methoxy groups in a lower condensate of tetramethoxysilane in the presence of an alcohol solvent, such as ethanol, the weight average molecular weight could be made 1300–1800, and stable microparticles could be formed 70% or more of which were in the range of about 1600–1800. (The molecular weights mentioned above are weight average molecular weights obtained by standard polystyrene conversion, on the basis of values measured by GPC.)

0022

Since, as mentioned above, this reactive microparticle silica has a very small inertial radius relative to its molecular weight, it is inferred to have an ultra-dense structure, and to be a silica with a unique form. Moreover, this reactive microparticle silica contains many reactive functional groups which can be hydrolyzed and condensed. For example, when water is added in a molar ratio of 0.5 or more with respect to the methoxy groups in tetramethoxysilane and/or its lower condensates, in the presence of ethanol as the reaction solvent, and a hydrolysis and condensation reaction is performed, the reactive microparticle silica obtained by the alcohol exchange reaction has hydroxyl, methoxy, and ethoxy groups as reactive functional groups. One can easily obtain, for example, reactive microparticle silica in which the number of moles of the hydroxyl group is 0.6 times, or 0.7 times, or preferably 0.8 times or more with respect to the total number of moles of the alkoxy groups, i.e., the methoxy and ethoxy groups, and the number of moles of the ethoxy group is 1.5 times, and preferably 2 or more times, the number of moles of the methoxy group. Various organic components can be used in condensation reactions with the reactive microparticle silicas

which have many reactive functional groups of many kinds, in this manner, and excellent performances can be shown.

0023

The curable compositions which contain condensation reaction products of the hydrolyzates of alkoxysilanes which can form the aforementioned reactive microparticle silicas and the reactive organic compounds mentioned below have excellent cross-linking reactivities between their components when used to form films. For example, they can be cured even at room temperature, and curing outdoors is also possible. Furthermore, since the degree of cross-linking among these components is raised, the cured articles of this invention, with very good properties, such as high hardness, can be formed. The organic compounds mentioned below (the are referred to below as "reactive organic compounds"), with 2 or more functional groups which can undergo condensation reactions with the hydroxyl or alkoxy groups in the tetraalkoxysilane hydrolyzates mentioned above, are reacted with these hydrolyzates.

0024

Examples of these reactive organic compounds are ones with 2 or more carboxyl groups, hydroxyl groups, amino groups, alkoxy groups, etc. (excluding tetraalkoxysilanes), specifically:

(I) silane couplers (generally, RSiX_3 , where X is a hydrolyzable group and R is an organic group);

(II) alkyl alkoxysilicones;

(III) polymers containing 2 or more of the groups or epoxy structures mentioned above, such as alkyl resins, epoxy resins, polyester resins, urethane resins, etc.; and

(IV) polyhydric alcohols, such as 1,4-butanediol, glycerol, catechol, resorcin, etc.

0025

More specifically, one can use, as examples of the silane couplers (I):

Methylacrylates such as

[see original for formula] (1)

Epoxies, such as

0026

[see original for formula] (2)

0027

Amines, such as $\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{H}_2\text{NCONHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, etc. (3)

Vinyl compounds, such as $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, etc. (4)

Mercapto compounds, such as $\text{HS-C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{HS-C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{HS-C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, etc. (5)

0028

Any of these compounds can be used favorably, but they can be selected as is suitable, depending on the kinds of substrates to be coated and the film properties aimed at. For example, when the aim is surface treatment of powders, suitable silane couplers may be selected, considering affinities with the matrices used in the powders. Furthermore, the adhesiveness with the substrate can be improved by selecting a silane coupler with good affinity with the substrate to be coated. Moreover, the alkyl alkoxysilicones (II) may be

[see original for formula] (6)

0029

Examples of (III) are the following:

(1) Acrylic resins

(a)

[see original for formula]

(where R1-R4 are alkyl groups, which may be the same or different);

(b) structure (a) with g-methacryloxypropyltrimethoxysilane added;

0030

(2) Epoxy resins

[see original for formula]

(m = 0 (M=340), m=1 (M=620), etc.);

(3) Polyester resins

[see original for formula]

(4) Polyurethane resins

[see original for formula]

0031

These are examples of the reactive organic compounds, but the reactive organic compounds which can be used in this invention are not limited to them; any ones can be used as long as they have 2 or more functional groups which can undergo condensation reactions with the hydroxy and/or alkoxy groups in the hydrolyzates of alkoxysilanes and/or their lower condensates mentioned above, as mentioned in the summary of this invention. Moreover, these reactive organic compounds can also be used in combinations of 2 or more, according to the purpose desired. For example, by using resin components and silane couplers together, e.g., epoxy resins and epoxy silane couplers, acrylic resins and acrylic silane couplers, polyester resins and epoxy silane couplers, one can improve the adhesiveness with the substrate and obtain cured articles with improved properties, such as the miscibility between the resin component and the tetraalkoxysilane. Furthermore, the 2 or more

compounds used may be compounded beforehand or they may be added to the cured substance individually.

0032

The quantity of reactive organic compound added is ordinarily 1–300 parts by weight, preferably 4–150 parts by weight, per 100 parts by weight of the cured substance. Especially good film properties and liquid storage stability can be obtained when the silica-converted concentration in the film is 94–5%, preferably 80–10%. When the quantity of reactive organic compound is too great, there is a tendency for the hardness of the cured product obtained to be low, and the liquid storage stability of the curable composition also tends to be reduced. If the quantity of reactive organic compound is too small, the flexibility of the cured product is reduced and cracks are easily produced. Furthermore, when silane coupling agents are used as the reactive organic compounds, water can be added to hydrolyze them. This water may be added together with the silane coupling agent, or it may be added beforehand during the maturing in order to hydrolyze the tetraalkoxysilane.

0033.

In compounding the condensation product and reactive organic compound, solvents, dispersants, curing solvents, etc., may be added, if desired. For example, in performing the film formation operations mentioned below, especially by the spray or dipping methods, these solvents or dispersants can be added in order to prepare curable compositions with viscosities and non-volatile component contents corresponding to the coating conditions, film thickness, etc. Suitable solvents are ones which are miscible both with the matured materials and the reactive organic compounds, for example, alcohols, glycol derivatives, hydrocarbons, esters, ketones, ethers, etc., either individually or in combinations of 2 or more.

0034

Specific examples of the alcohols are methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutanol, octanol, n-propyl alcohol, acetyl acetone alcohol, etc.; the glycol derivatives may be ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol mono-n-propyl ether, ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, etc.

0035

Examples of the hydrocarbons are benzene, toluene, xylene, etc.; examples of the esters are methyl acetate, ethyl acetate, n-butyl acetate, isobutyl acetate, methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, etc. Examples of the ketones are acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, acetyl acetone, etc., and examples of ethers are ethyl ether, butyl ether, 2-a-methoxyethanol, 2-a-ethoxyethanol, dioxane, tetrahydrofuran, etc. In order to promote the condensation reaction of the tetraalkoxsilanes and/or their lower condensates and the aforementioned reactive organic compounds, publicly known condensation methods such as stirring, heating, etc., can be used, if desired, but it is sufficient to mix the compounds together and leave them standing for several hours to several days. For example, when silane couplers are used as the reactive organic compounds, the condensation reaction with the hydrolyzate in the matured material of this invention is easy; as is clear from the

working examples given below, it was discovered by the investigations of the inventors that the condensation reaction proceeds if the reactants are merely left standing for several hours at room temperature.

0036

If the method of mixing the reactants together and letting them stand at room temperature is performed, in this manner, equipment such as mixers or heaters is not required, and the operation can be performed in an extremely simple manner, and its usefulness is great, since on-site processing can be performed. Moreover, the condensation reaction of the two compounds can be performed in a short time by heating and stirring. In this case, a condensation reaction can be made to proceed in an extremely short time by heating up to the boiling point of the solvent and refluxing. At this time, the condensation reaction can be made to proceed still more rapidly by adding a catalyst. As the catalyst one can use the catalysts which can be used in the preparation of the matured materials mentioned above. In any case, the conditions may be selected according to the kinds of reactive organic compounds used, the desired degree of condensation, etc.

0037

In this manner, one can obtain liquid compositions which can provide cured materials with high properties and have greatly increased stability in their liquid form by performing condensation reactions between the functional groups in the reactive microparticle silica, which can provide cured articles with high hardness, high solvent resistance, high weather resistance, etc., because it is rich in reactivity and at the same time is ultra-dense, and the reactive organic compounds which correspond to the desired properties. Moreover, some organic resin components are also cases in which they are not miscible with the tetraalkoxysilanes and/or their lower condensates, but by condensing these hydrolyzates beforehand with silane couplers which have the effect of producing miscibility with organic resin components, the miscibility with the organic resin components can be improved, so that excellent effects can be achieved by compounding the curable composition of this invention with various kinds of organic resin components. Cured articles obtained by curing such curable compositions of this invention can be made into molded articles in film and other forms, and they will have flexibility and adhesiveness as well as high degrees of hardness and other properties. At the same time, for example, the silicon content of the cured articles can be made 80% or more, converted to SiO_2 , by selecting the kinds and quantities of the reactive organic compounds used.

0038

The curable composition of this invention, obtained in this way, can be made into films on polymer, metal, ceramic, etc., substrates or fiber materials by using impregnation, spin coating, dipping, spraying, etc., methods, and films can be made by mixing the composition with powders. In the manufacturing of films, one can, for example, apply the curable composition and then let it stand at room temperature for about 1-10 minutes to remove the solvent, after which one can heat the result and promote a cross-linking reaction among the components in the liquid by means of a dehydration and condensation reaction, curing the film. However, other curing methods which are suitable for the purpose one has in mind can also be used.

0039

For example, when heating is performed directly without removing the solvent at room temperature beforehand, one can make the film surface smooth by adding additives such as foam quenchers or

leveling agents at suitable times, or by adding solvents with rates of evaporation which are suitable for the conditions of use, such as the curing temperature. Furthermore, the temperature at which the heating is performed is not particularly limited, and may be low, as long as sufficient time is allowed; ordinarily the cross-linking can be made to proceed at temperatures in a wide range from -20°C to about 300°C, but a practical range is about 20°C-200°C. The time required for the curing depends on the catalyst used, but a coating film with sufficient hardness can be obtained efficiently in several minutes' time if it is heated to about 150°C. The heater used may be any general-purpose furnace, such as a gas furnace, electrical furnace, etc. Moreover, by means of the curable composition of this invention, the hydrolyzate of a tetraalkoxysilane can be formed into microparticles by sufficient maturing, and since reactive organic compounds with the desired properties are condensed, the miscibilities with the organic components, such as resins, is good, and sufficiently large quantities of reactive functional groups, such as hydroxyl and alkoxy groups, can be contained; therefore, the rate at which the cross-linking reaction proceeds can be made very good. Therefore, a heating process is not particularly necessary; and if the solvent removal process is made to proceed by drying at room temperature, the cross-linking reactions of the various components in the liquid also proceed, and it is possible to obtain coating films with sufficient hardness. Therefore, it is also suitable for outdoor use.

0040

Furthermore, when the film curing is performed by drying at room temperature, a somewhat longer time is required than when heating is performed, but it is ordinarily sufficient to let the film stand for about 12 hours. In this case, moreover, it is desirable to add a catalyst immediately before the application is performed. Examples of catalysts used in this case are those which were mentioned above, but especially desirable ones are organotin compounds, such as dibutyltin diacetate, monobutyltin triacetate, monobutyltin trioctate, dioctyltin dilaurate, dibutyltin laurylmercaptan, dibutyltin dilaurate, bis(dibutyl)tin monoacetate oxide, etc., or amine curing catalysts, such as N-b-(aminoethyl)-g-aminopropyl trimethoxysilane, N-b-(aminoethyl)-g-aminopropyl methydimethoxysilane, N-b-(aminoethyl)-g-aminopropyl triethoxysilane, g-aminopropyl trimethoxysilane, g-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-g-aminopropyl trimethoxysilane, etc. Among these catalysts, it is especially effective to use 1 or more of the following dibutyltin diacetate, N-b-(aminoethyl)-g-aminopropyl trimethoxysilane, and N-b-(aminoethyl)-g-aminopropyl trimethoxysilane.

0041

Furthermore, if desired, one can also compound organic polymers such as resins (e.g., polyesters, polyurethanes, acrylic resins, silicone resins, etc., with resins for general-purpose use or special-purpose use) with the curable composition of this invention, described above in detail. One may also compound pigments and dyes (carbon black, titanium oxide, iron oxide, and various other kinds of pigments and dyes used in colored heed coats, paints, etc.

0042

Working Examples

This invention will be explained in further detail below by giving working examples. Unless otherwise noted, the terms "parts" and "%" refer to parts by weight and wt %.

Working Example 1

Synthesis of tetramethoxysilane oligomer

After 234 g tetramethoxysilane and 74 g methanol were mixed together in a 500-ml4-necked round-bottomed flask with a stirrer, reflux condenser, and thermometer attached, 22.2 g 0.05% hydrochloric acid were added and a hydrolysis reaction was performed for 2 hours, while refluxing, at an internal temperature of 65°C. Next, the condenser was replaced with a distillation tube and the internal temperature was raised to 130°C to distill off the methanol. A partial hydrolyzate was obtained in this way. Using gas chromatography, it was confirmed that [the product] was an oligomer with a degree of polymerization of 2–8, and the weight average molecular weight was found to be 550 by GPC analysis, using polystyrene as the standard substance.

0043

The partial hydrolyzate/concentrate obtained (referred to below as "tetramethoxysilane oligomer") had a monomer content of 5%. Next, the tetramethoxysilane oligomer was placed in a flask heated to 130°C and the gasified monomer was expelled from the system together with an inert gas. During this process the temperature was raised to 150°C and held for 3 hours. The tetramethoxysilane oligomer after the monomer removal, which was obtained in this way had a monomer content of 0.2%.

0044

Preparation of matured material

After this, 62.42 g ethanol were added to 30.77 g of the tetramethoxysilane oligomer after the monomer removal, which was obtained in this way, and then 0.31 g maleic acid and 6.50 g desalinated water were added. The molar ratio of the water added to the methoxy groups in the tetramethoxysilane oligomer was 0.57. This liquid was left standing for 4 days at room temperature to mature it, and a matured material (abbreviated below, in the figures and tables, as "RUFS") was obtained.

0045

Confirmation of microparticles

Analyses by small-angle X-ray scattering, under the conditions given below, were performed of the matured material obtained in the section "Preparation of matured material" (referred to below as "composition A"; SiO₂-converted concentration 16 wt %, 8.1 vol %) and a liquid obtained by diluting this liquid approximately 4-fold with ethanol (referred to below as "composition B"; SiO₂-converted concentration 4.3 wt %, 2 vol %).

Measurement apparatus: Kuratsuki compact camera, made by Antonpaaru Co.

X-ray source: 50 kv, 200 mA, Cu-Ka rays monochromized with Ni-filter

Optical system conditions: Distance between sample and light receiving slit = 20 cm; internal vacuum path = 19 cm; entrance slit = 80 μm; light receiving slit = 200 μm, beam length = 16 mm

Cell used: quartz capillary (diameter approximately 1 mm, thickness 10 μm)

Other conditions: room temperature. Step scan method; operating range $2\theta = 0.086$ –8.1 degrees, 90 sec/point

0046

Data correction: The background correction was performed by using the scattering produced when the quartz capillary was filled with water. Ex-ray absorption correction was also performed.

Analysis software: The slit correction and Fourier transforms were performed by using the analysis software ITP-81 (O. Glatter: J. App. Cryst., 10; 415-421 (1977)).

Figs. 1 and 2 show the measurement data of the scattering intensity with respect to the distance of movement of the scattered X-rays in the light receiving slit for compositions A and B (background and absorption corrections performed). Figs. 3 and 4 show the point beam data for compositions A and B, after the slit correction was performed.

0047

From Figs. 3 and 4, the maximum values of the inertial radii were obtained by using Guinier's equation:

$$I = C \exp (-H^2 R_g^2 / 3)$$

(where I: scattering intensity, H: scattering vector ($2 \sin 2q/\lambda$), R_g is the inertial radius of the microparticles, C: const., λ : incident X-ray wavelength, $2q$: spread angle). As shown in Figs. 5 and 6, the results were 7.0 Å for composition A (assuming a spherical shape, the radius was 9.0 Å from the formula actual radius = $((5/3)R_g)^{1/2}$ and 6.0 Å for composition B (assuming a spherical shape, the radius was 7.7 Å). Furthermore, the results of obtaining the distributions of the radii (assuming a spherical shape) by performing reverse Fourier transforms on Figs. 3 and 4 are shown in Figs. 7 and 8. The maximum values of the radii were approximately 6 Å and 7 Å, respectively. Furthermore, the tetramethoxysilane oligomer obtained in the section "Synthesis of tetramethoxysilane oligomer" above (after the monomer was removed) was analyzed by small-angle X-ray scattering under the same conditions as mentioned above in the section "Confirmation of microparticles". Fig. 9 shows the measured data for the scattering intensity. As is clear from this figure, a microparticle structure was not observed.

0048

Measurement of molecular weight

The molecular weight of composition A was measured under the following conditions.

Degassing apparatus: Shodex DEGAS (Showa Denko Co.)

Pump: Shimadzu LC6A (Shimadzu Seisakusho Co.)

Isothermal device: Nishio Kogyo Co.

Camera: Tosoh TSK-GEL for GPC
Co.)

G-4000H, G-2000H, G-1000H (Tosoh Soda

0049

Detector: Shodex RI SE-51 (refractive index detector) (Showa Denko Co.)

Data receiving device: Shimadzu C-R3A (Shimadzu Seisakusho Co.)

Data processing: Personal computer (PC-9801)

Camera temperature: 40°C

Injection temperature: Room temperature

Pump temperature: Room temperature

Solvent: Tetrahydrofuran, 1.0 ml/min

Molecular weight calculation method: Standard polystyrene conversion

The results are shown below.

0050

Table 1

No	Tip	Molecular weights	Number Average	Weight average	Mw/Mn	Area %
1	22.62	816	1327	1704	1.28	-73.12
2	23.02	676	567	583	1.03	-24.01
3	26.02	236	269	271	1.01	-2.34
4	26.15	228	221	222	1.00	-0.18
5	26.62	204	194	194	1.00	-0.35
6	27.15	182	182	182	1.00	-0.00
7	27.18	181	181	181	1.00	0.00

0051

Measurement of quantities of reactive functional groups

After composition A was tightly sealed and left at room temperature for 17 days, the methanol and ethanol in the solution were measured by gas chromatography and the moisture content of the liquid was measured by the Karl Fischer method. In this way, the quantity of reactive functional groups of the reactive microparticle silica in Composition A was calculated. The analysis conditions were as follows:

Gas chromatography conditions:

Injection temperature: 180°C

Column temperature: 180°C

TCD (detector): 200°C

Carrier gas: He 40 ml/min

Current: 100 mA

Column packing: Porapak Type Q

0052

As a result, the methanol content in the liquid was found to be 18.8% (0.588 ml), the ethanol quantity was 56.7% (1.233 mol), and the quantity of water was 1.21% (0.067 mol); from these results, the quantity of water consumed was found to be 0.3008 mol. Therefore, when the quantities of the functional groups in the reactive microparticle silica in Composition A were calculated, the results were 13.5 mol % methoxy groups, 40.8 mol % ethoxy groups, and 45.2 mol % hydroxyl groups.

0053

Preparation of curable composition

Three days after the preparation of the matured material (at the point when the water was compounded with the tetramethoxysilane oligomer), 16.12 parts by weight of a vinyl silane coupler (Shin'etsu Chemical Co. "KBM-1003" (chemical formula: $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; abbreviated below in the figures and tables as "VTMS") and 3.30 parts by weight water (molar ratio of 0.57 to the alkoxy groups of the silane coupler) were compounded with 80.58 parts by weight of this matured material (this composition is referred to below as "Composition C"). This composition was left standing for 7 days at 25°C. The non-volatile component in Composition C proportion of the total weight of the tetramethoxysilane oligomer and the vinyl silane coupler to the total weight of the composition) was 40.9%. The silica concentration in the cured article (in the film) corresponded to 87%. This composition had a transparent liquid appearance, and the same appearance was kept after 7 days from the time the liquid was prepared (the time at which the vinyl silane coupler and water were compounded with the matured material); thus, the liquid had excellent stability.

GC analysis, GPC analysis, and Si-NMR analysis of Composition C

The GC (gas chromatography) analysis and GPC analysis were performed 2 hours, 1 day, 3 days, and 7 days after the composition C (referred to in the figures and tables below as "RUPFS/VTMS") liquid was prepared (i.e., 74 hours, 4 days, 6 days, and 10 days after the matured material liquid was prepared). The measurement conditions were as follows:

GC measurement conditions:

Apparatus: Shimadzu Seisakusho Co. GC-14A

Temperature conditions: Column: 40°C to 250°C (temperature rise rate 10°C/min) INJ 270°C TCD 270°C

Current: 75 mA

Camera: J & W Co. Fused silica megapore camera DB-5

Carrier gas: Column inlet He gas (10 ml/min) Column outlet He gas (40 ml/min)

0055

GPC measurement conditions:

Apparatus: Tosoh HLC-802 uR

Cameras: PLgel 5 micron 50Å+100Å+100Å (3)

Eluent: THF

Flow rate: 1 ml/min

Detector: RI (resin=8)

Oven temperature: 40°C

Sample injection quantity: 100 microliters

The GC charts obtained are shown in Figs. 10–13; the GPC charts are shown in Figs. 22–25. The Si-NMR analysis was performed on liquids at 1 day and 7 days after Composition C was obtained (corresponding to 4 and 10 days after the matured material liquid was prepared). The measurement conditions were as follows:

0056

Si-NMR measurement conditions:

- (1) Apparatus: Bruker Co. MSL 300
- (2) Probe: Wide probe
- (3) Pulse sequence: Single pulse
- (4) 90° pulse: 7.5 μ s
- (5) Repeat time: 5 sec
- (6) Number of integrations: 128–512
- (7) Measurement temperature: 24–25°C
- (8) Sample quantity: 2 ml
- (9) Relaxation reagent: Ethanol solution of gadolinium nitrate ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Concentration 1.38 g/10 ml. 100 ml added to 2 ml sample.

The results are shown in Figs. 34 and 35.

0057

Working Example 2

Preparation of matured material

In a 1000-ml 4-necked, round-bottom flask with a stirrer, reflux condenser, and thermometer attached, 242 g tetramethoxysilane and 293 of a mixed solution of propylene glycol monomethyl ether/diethylene glycol monoethyl ether=9/1 by weight were mixed, after which 3.2 g 0.1 N hydrochloric acid aqueous solution and 58.6 g desalinated water were added at 30°C or lower; mixing was performed at room temperature for 1 hour and a hydrolysis reaction was performed. A matured material (referred to below as "Composition D") was obtained.

Measurement of molecular weight

The molecular weight of composition D was measured under the following conditions.

Apparatus: Wasters Co. High-temperature GPC 150C

Camera: One PLgel 500Å (5 μ) + two 100Å (5 μ)

Temperatures: Injection 30°C, camera 40°C, pump 30°C

Solvent: Ethyl acetate 1.9 ml/min

Detector: Refractive index detector -32 x 1 RIU/FS

Sample: 100 μ l of a 5 wt % sample (diluted with methanol were injected

Data processing: Tosoh Co. CP-8000

Molecular weight calculation method: Standard polypropylene + methyl silicate calibration curve

0058

The results are shown in Table 8 below.

Table 8

No	Tip	Molecular weights	Number Average	Weight average	Mw/Mn	Area %
1	24.97		783	863	1.10	90.33
2	26.52		439	440	1.00	6.74
3	27.37		339	341	1.00	2.78
4	28.49		250	250	1.00	0.16

0059

The GPC charts obtained are shown in Fig. 46.

Preparation of curable composition

Next, 120.1 g vinyl silane coupler (Shin'etsu Chemical Co. "KBM-1003; abbreviated below as "VTMS") were added to this matured material and a condensation reaction was performed by refluxing for 2 hours at an internal liquid temperature of 66–68°C. After this, 217 g of a mixed solution of propylene glycol monomethyl ether/diethylene glycol monoethyl ether=9/1 weight ratio were added and the condenser was replaced with a distillation tube. The temperature was raised to an internal temperature of 130°C and a distillation temperature of 119°C, and the methanol produced by the hydrolysis and condensation reactions was distilled off. As a result, 670 g of "Composition E," a condensate of the matured material and VTMS, were obtained. This Composition E had the appearance of a transparent liquid; it kept the same appearance even when kept for 4 weeks at 50°C. Therefore, the liquid stability was excellent.

0060

GC analysis and GPC analysis

The GC and GPC analyses were performed after the Composition E was stored for 1 day in a refrigerator (5°C or lower). The measurement conditions are given below.

GC measurement conditions: Same as for Composition C in Working Example 1.

The results are shown in Fig. 47.

GPC measurement conditions: Same as for Composition D above.

The results are shown in Fig. 48.

0061

Comparison Example 1

GC analysis, GPC analysis, and Si-NMR analysis of matured material

The matured material obtained in the section "Preparation of matured material" of Working Example 1 was analyzed by GC, GPC, and Si-NMR analyses 3 days, 4 days, 6 days, and 10 days

after it was prepared, under the same conditions as in the section "GC analysis, GPC analysis, and Si-NMR analysis of composition C" in Working Example 1. The results are shown in Figs. 14-16, 26-29, and 36-37.

0062

Comparison Example 2

GC analysis and GPC analysis of hydrolyzate solution of silane coupler

80.33 Parts by weight ethanol, 3.30 parts by weight water, and .25 parts by weight maleic acid were compounded with 16.12 parts by weight of a vinyl silane coupler (Shin'etsu Chemical Co. "KBM-1003"). In this solution, the vinyl silane coupler concentration was the same as in Composition C. The hydrolyzate solution of the silane coupler which was obtained was analyzed under the same conditions as in the section "GC analysis and GPC analysis of Composition C" in Working Example 1, and the results are shown in Figs. 17-20 and 30-33.

0063

Comparison Example 3

GC analysis and GPC analysis of a mixed solution of the matured material and a silane coupler hydrolyzate solution

The matured material obtained in the Section "Preparation of matured material" of Working Example 1 and the silane coupler hydrolyzate solution of Comparison Example 2, prepared on the 3rd day after the preparation of the matured material, were compounded on the 10th day after the preparation of the matured material (i.e., the 7th day after the preparation of the silane coupler hydrolyzate solution). GC analysis and GPC analysis were performed immediately after the compounding; the GC analysis chart is shown in Fig. 21, and the GPC analysis chart in Fig. 34. Table 2 shows the relationships of the times elapsed and the figures in the working and comparison examples.

0064

Table 2 Relationships of times elapsed from the times of preparation of the various analysis samples and the figures

Time elapsed after prep of jukusei material	Time elapsed after prep of Composition C (VTMS added)	Analysis methods	Working Example 1 Composition C (RUFS/VTMS)	Working Example 2	Comparison Example 1 Jukusei material (RUFS)	Comparison Example 2 (hydrolyzate of VTMS)	Comparison Example 3 Jukusei material & VTMS hydrolyzate analyzed & immediately mixed
74 hrs (3 days)	2 hours	GC GPC	Fig. 10 Fig. 22		Fig. 26	Fig. 17 Fig. 30	
4 days	1 day	GC GPC Si-NMR	Fig. 11 Fig. 23 Fig. 34		Fig. 14 Fig. 27 Fig. 36	Fig. 18 Fig. 31 Fig. 19	
6 days	3 days	GC GPC	Fig. 12 Fig. 24		Fig. 15 Fig. 28	Fig. 19 Fig. 32	
10 days	7 days	GC GPC Si-NMR	Fig. 13 Fig. 25 Fig. 35		Fig. 16 Fig. 29 Fig. 37	Fig. 20 Fig. 33	Fig. 21
Immediately after Composition D was synthesized Composition E (kept for 1 day in the refrigerator) Composition E (")		GPC GC GC		Fig. 46 Fig. 47 Fig. 48			

Figs. 10-21, 47

: GC analysis charts

Figs. 22-33, 46, 48

: GPC analysis charts

Figs. 34-37

: Si-NMR analysis charts

Fig. 38

: Polypropylene glycol calibration curve of GPC analysis

0065

Moreover, Fig. 38 shows the calibration curve of polypropylene glycol in the GPC analysis. Also, the multi-plot chart and molecular weight distribution of the changes over time in the GPC of the composition of Working Example 1 are shown in Fig. 39 and Table 3; the multi-plot chart and molecular weight distribution of the changes over time in the GPC of the matured material of Comparison Example 1 are shown in Fig. 40 and Table 4; the multi-plot chart and molecular weight distribution of the changes over time in the GPC of the silane coupler hydrolyzate solution of Comparison Example 2 are shown in Figs. 41 and 42 and Table 5; and the multi-plot chart and molecular weight distribution of the changes over time in the GPC of the mixed solution of Comparison Example 3 are shown in Fig. 43 and Table 6. Furthermore, multi-plots of the GPC charts 3 days and 7 days after the preparation of Composition C of Working Example 1 and the mixture of Comparison Example 3 are shown in Figs. 44 and 45.

0066

Confirmation of condensation reaction products

Confirmation by GC analysis results

With the matured material (RUFs), in the GC analyses performed 4 days or more after the preparation, it has grown into a polymer such that it cannot be detected, as shown in Figs. 14–16. The retention times of 1–1.3 minutes are the methanol solvent and the methanol of the hydrolysis by-product. The peak at 4.7 minutes is not known, but it is thought to be due to the maleic acid of the catalyst. Moreover, [the peak at] 7.5 minutes is *sec*-*t*-butylbenzene, which was used as the internal standard of the analysis. Furthermore, with the hydrolyzate of the vinyl silane coupler (VTMS), as shown in Figs. 17–20, monomers in which the functional methoxy group is replaced by hydroxyl and ethoxy groups, or a composite of these groups, are shown at retention times of 4–7 minutes. Similarly, the retention times of 9–12 minutes show dimers, and the times of 12.4–17.3 minutes show trimers; after this, tetramers were detected. These peaks were identified by using GC-Mass analysis. The hydrolyzate of VTMS was judged to be clearly detectable by GC analysis even 7 days after the preparation of the solution.

0067

On the other hand, as shown in Figs. 10–13, in Composition C, in which the matured material and the VTMS underwent a condensation reaction, at the times of 2 hours, 1 day, and 3 days after the VTMS was added, the VTMS hydrolyzate was found to be extremely small, compared with the quantities detected by GC at the same times in the hydrolyzate of VTMS only, mentioned above. Furthermore, after 7 days, the VTMS hydrolyzate could hardly be detected at all. From these results, it was concluded that, in Composition C, the matured material, which was the hydrolyzate of the tetramethoxysilane oligomer, and the silane coupler (VTMS) were compounded very efficiently by the condensation reaction. This is quite evident from the fact that, if we compare Fig. 13, showing the state 7 days after the preparation of Composition C, with Fig. 21, in which the matured material and VTMS hydrolyzate were mixed immediately before the analysis and left standing for the same number of days, almost no VTMS hydrolyzate can be observed in the former, whereas the VTMS hydrolyzate is clearly observed in the latter. Moreover, in Working Example 2, as shown in Fig. 47, the matured material (RUFs: Composition D) and VTMS were heated and reacted for a short time while being refluxed to produce Composition E, and there is very little residue of the VTMS hydrolyzate in this composition also. Therefore, it can be seen that the matured material and VTMS have reacted and formed a composite.

0068 Confirmation by GPC analysis results

The molecular weights were obtained by polypropylene glycol conversion, following the calibration curve shown in Fig. 38. Concerning the matured material (RUFs), as shown in Figs. 26–29, Fig. 40, and Table 4, the molecular weight was gradually raised between the 3rd and the 10th day after the preparation of the solution, in the range of 843 to 1046 weight average molecular weights. Concerning the hydrolyzate of the vinyl silane coupler (VTMS) only, as shown in Figs. 30–33, 41, and 42 and Table 5, the molecular weight was gradually raised between 40 minutes and 7 days after the preparation of the solution, in the range of 186 to 372, but the molecular weight range is quite low, compared with that of the matured material. Furthermore, in the GPC analysis, the samples were diluted to a concentration of 5 wt % with THF (tetrahydrofuran) before measurement. In order to determine the effects over time of the THF dilution on the samples, a

VTMS hydrolyzate solution (5 days after preparation) was diluted with THF and remeasured after it was left standing for 3 days, as shown in Fig. 41; there was almost no change in the molecular weight. Therefore, it was confirmed that the THF dilution operation did not present a problem in the analysis.

0069

On the other hand, concerning Composition C, in which the matured material and the VTMS underwent a condensation reaction, the molecular weight gradually rose from 2 hours to 7 days after the VTMS was added, in the range of 660 to 1082 weight average molecular weight, as shown in Figs. 22–25, Fig. 39, and Table 3, but the hydrolyzate of VTMS only, which had molecular weights of 200 to 400 over time, showed a particular reduction. Based on these results, it was thought that the matured material (the hydrolyzate of the tetramethoxysilane oligomer) and the silane coupler (VTMS) were compounded with considerable efficiency. This fact is also evident from the fact that there was a marked reduction of the low-molecular-weight VTMS hydrolyzate in Composition C, as can be seen from Figs. 44 and 45, which are multi-plots of the GPC charts of the liquid 3 and 7 days after the preparation of Composition C and the mixture of the matured material and the VTMS hydrolyzate immediately before the analysis, which was left standing for the same number of days, whereas the high-molecular-weight [VTMS hydrolyzate] increased.

0070

Furthermore, the GPC chart of the mixture of the matured material and the VTMS hydrolyzate, mentioned above, which were mixed immediately before the analysis, is shown in Fig. 43, and the molecular weight distribution is shown in Table 6. From these, it can be seen that this mixed solution is a mixture of the higher-molecular-weight matured material (RUFs) and the lower-molecular-weight VTMS hydrolyzate. Moreover, in Working Example 2, also, the composition E of Fig. 48, obtained by heating the matured material (RUFs: Composition D) shown in Fig. 46 and the VTMS and reacting them for a short time while refluxing, contains a very small residue of the VTMS hydrolyzate; therefore, it is thought that the matured material and the VTMS reacted and formed a composite.

Table 3 Mean molecular weights of all of the peaks of the RUFs/VTMS preparation

Time elapsed after preparation of sample	MN $\times 10^3$	MW $\times 10^3$	MZ $\times 10^3$	MV $\times 10^3$	MW / MN	MN / MW	Area $\times 10^4$
2 hours	4.12	6.60	9.80	6.60	1.60	1.49	9.35
1 day	5.68	7.99	11.21	7.99	1.41	1.40	9.59
3 days	6.61	9.41	13.60	9.41	1.42	1.44	9.88
7 days	7.48	10.82	15.91	10.82	1.45	1.47	9.95

MN: number average molecular weight

MW: weight average molecular weight

MZ: Z average molecular weight

MV: viscosity average molecular weight

0071

Table 4 Mean molecular weights of all RUFs peaks

Time elapsed after preparation of sample	MN $\times 10^3$	MW $\times 10^3$	MZ $\times 10^3$	MV $\times 10^3$	MW / MN	MN / MW	Area $\times 10^4$
3 days	6.97	8.43	1.05	8.43	1.21	1.25	5.21
4 days	7.06	8.59	1.08	8.59	1.22	1.26	5.11
6 days	7.65	9.46	1.23	8.46	1.24	1.30	5.29
10 days	8.20	10.46	1.40	10.46	1.28	1.34	5.58

MN: number average molecular weight

MW: weight average molecular weight

MZ: Z average molecular weight

MV: viscosity average molecular weight

0072

Table 5 Mean molecular weights of all VTMS hydrolyzate peaks

Time elapsed after preparation of sample	MN $\times 10^3$	MW $\times 10^3$	MZ $\times 10^3$	MV $\times 10^3$	MW / MN	MN / MW	Area $\times 10^4$
40 minutes	1.73	1.86	2.02	1.86	1.07	1.09	2.44
80 minutes	1.82	2.06	6.17	2.06	1.13	2.99	2.54
2 hours	1.90	2.19	9.18	2.19	1.15	4.19	2.70
4 hours	2.05	2.50	1.82	2.50	1.22	7.28	2.83
1 day	2.65	2.93	3.21	2.93	1.11	1.10	3.20
3 days	3.23	3.49	3.81	3.49	1.08	1.09	3.35
7 days	3.41	3.72	4.11	3.72	1.09	1.11	3.53

MN: number average molecular weight

MW: weight average molecular weight

MZ: Z average molecular weight

MV: viscosity average molecular weight

0073

Table 6 Mean molecular weights of all of the peaks of the mixture of RUFS and the VTMS hydrolyzate before the measurement

Time elapsed after preparation of sample	MN $\times 10^3$	MW $\times 10^3$	MZ $\times 10^3$	MV $\times 10^3$	MW / MN	MN / MW	Area $\times 10^4$
2 hours	3.66	6.25	9.57	6.25	1.17	1.53	7.81
1 day	3.95	6.25	9.58	6.25	1.58	1.53	8.61
3 days	4.83	7.05	10.68	7.05	1.46	1.52	8.67
7 days	5.11	7.71	12.19	7.71	1.51	1.58	9.01

MN: number average molecular weight

MW: weight average molecular weight

MZ: Z average molecular weight

MV: viscosity average molecular weight

0074

Table 7 Working Example 2: mean molecular weights of Composition E

MN $\times 10^3$	MW $\times 10^3$	MZ $\times 10^3$	MV $\times 10^3$	MW / MN	MN / MW	Area $\times 10^4$
8.16	1.12	1.51	1.12	1.38	1.35	2.88

MN: number average molecular weight

MW: weight average molecular weight

MZ: Z average molecular weight

MV: viscosity average molecular weight

0075

Table 3 shows the changes over time in the molecular weights and molecular weight distribution of Composition C obtained in Working Example 1, from the GPC analysis. Table 4 shows the changes over time in the molecular weights and molecular weight distribution of the matured material obtained in Comparison Example 1, from the GPC analysis. Table 5 shows the changes over time in the molecular weights and molecular weight distribution of the VTMS hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, from the GPC analysis. Table 6 shows the changes over time in the molecular weights and molecular weight distribution of the mixed solution of the matured material and the VTMS hydrolyzate in Comparison Example 3, mixed immediately before the measurement,

from the GPC analysis. Table 7 shows the molecular weights and molecular weight distribution of Composition E obtained in Working Example 2, from the GPC analysis.

0076

Confirmation by Si-NMR analysis results

Figs. 34 and 35 show the analysis charts of Composition C 1 day and 5 days after the VTMS was added (corresponding to 4 and 10 days after the preparation of the matured material (RUFs)). Figs. 36 and 37 show the analysis charts of the prepared matured material (RUFs) solution 4 days and 8 days after the preparation. Q0'-Q3' in the figures are the peaks which show the degree of cross-linking of the Si element from the VTMS, and Q1-Q4 are the peaks which show the degree of cross-linking of the Si element from the matured material. For example, when the tetraalkoxysilane was completely hydrolyzed and condensed, it became silica (SiO_2), and the degree of cross-linking of the Si at this time (the molar percentage of the oxygen element per mole of the Si element) was 2.0. The degree of condensation of the Si elements of Composition C and the matured material can be obtained from the integrated values of the peak areas of Q0'-Q3' and Q1-Q4. As a result, in Composition C, the value was 1.33 1 day after the VTMS was added and 1.50 7 days after it was added. For the matured material, it was 1.24 4 days after the preparation of the solution and approximately 1.32-1.36 10 days after the preparation. From these facts, it can be inferred that the degree of condensation of the Si element in Composition C is clearly higher than that of the matured material, and the matured material and the vinyl silane coupler (VTMS) have been thoroughly condensed.

0077

Formation of cured coating material

An aluminum substrate (JIS 1100, 0.1 mm thick) was immersed in Composition C, obtained in Working Example 1, and withdrawn at a rate of 5 mm/sec. After this coated substrate was left standing for 5 minutes at room temperature, it was heat-cured for 1 hour in an electric furnace at 150°C. The thickness of the coating film obtained was 1.9 microns; its lead pencil hardness was 9H. Furthermore, no cracks were produced even when it was bent 180° around a stainless steel rod with a diameter of 6 mm. The chemical resistance of the coating was tested by dropping 5% sulfuric acid on it and letting it stand for 1 day; after this the coating film was examined with the naked eye, but no changes were seen.

0078

Effects of Invention

By means of this invention, it is possible to obtain a curable composition which is stable in liquid form over long periods. Moreover, by means of this invention, it is possible to obtain coating films on various kinds of substrates, such as plates, powders, fibers, etc., with excellent properties, such as soiling resistance, heat resistance, scratch resistance, weather resistance, acid resistance, chemical resistance, etc.; thick coating films can be obtained which have high degrees of hardness, no crack production, and excellent flexibility. Moreover, since it is possible to coat various kinds of powder surfaces with a glassy film, and various kinds of silane couplers can be used with [the composition of this invention], it exhibits marked effectiveness in adhering with various kinds of matrices and fillers, such as FRP, artificial marble, etc.

Brief Explanation of Drawings

- Fig. 1:** Measured data of scattering intensity of Composition A
- Fig. 2:** Measured data of scattering intensity of Composition B
- Fig. 3:** Point beam data of Composition A after slit correction
- Fig. 4:** Point beam data of Composition B after slit correction
- Fig. 5:** Distribution of inertial radii of microparticles in Composition A
- Fig. 6:** Distribution of inertial radii of microparticles in Composition B
- Fig. 7:** Distribution of radii of microparticles in Composition A, assuming spherical shapes
- Fig. 8:** Distribution of radii of microparticles in Composition B, assuming spherical shapes
- Fig. 9:** Measured data of scattering intensity of tetramethoxysilane oligomers obtained in Working Example 1 (tetramethoxysilane oligomer synthesis section)
- Fig. 10:** Measurement chart of GC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 2 hours after the VTMS was added
- Fig. 11:** Measurement chart of GC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 1 day after the VTMS was added
- Fig. 12:** Measurement chart of GC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 3 days after the VTMS was added
- Fig. 13:** Measurement chart of GC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 7 days after the VTMS was added
- Fig. 14:** Measurement chart of GC of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 4 days after the solution was prepared
- Fig. 15:** Measurement chart of GC of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 6 days after the solution was prepared
- Fig. 16:** Measurement chart of GC of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 10 days after the solution was prepared
- Fig. 17:** Measurement chart of GC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 6 days after the solution was prepared
- Fig. 18:** Measurement chart of GC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 1 day after the solution was prepared
- Fig. 19:** Measurement chart of GC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 3 days after the solution was prepared
- Fig. 20:** Measurement chart of GC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 7 days after the solution was prepared
- Fig. 21:** Measurement chart of GC of mixture of matured material (10 days after preparation) and VTMS hydrolyzate (7 days after preparation) obtained in Comparison Example 3, mixed immediately before the measurement

- Fig. 22: Measurement chart of GPC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 2 hours after addition of VTMS
- Fig. 23: Measurement chart of GPC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 1 day after addition of VTMS
- Fig. 24: Measurement chart of GPC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 3 days after addition of VTMS
- Fig. 25: Measurement chart of GPC of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 7 days after addition of VTMS
- Fig. 26: Measurement chart of GPC of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 3 days after addition of VTMS
- Fig. 27: Measurement chart of GPC of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 4 days after addition of VTMS
- Fig. 28: Measurement chart of GPC of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 6 days after addition of VTMS
- Fig. 29: Measurement chart of GPC of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 10 days after addition of VTMS
- Fig. 30: Measurement chart of GPC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 2 hours after preparation of solution
- Fig. 31: Measurement chart of GPC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 1 day after preparation of solution
- Fig. 32: Measurement chart of GPC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 3 days after preparation of solution
- Fig. 33: Measurement chart of GPC of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2, 7 days after preparation of solution
- Fig. 34: Measurement chart of Si-NMR of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 1 day after addition of VTMS
- Fig. 35: Measurement chart of Si-NMR of Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1, 7 days after addition of VTMS
- Fig. 36: Measurement chart of Si-NMR of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 4 days after preparation of solution
- Fig. 37: Measurement chart of Si-NMR of matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1, 4 days after preparation of solution
- Fig. 38: GPC calibration curve by polypropylene glycol
- Fig. 39: Multi-plot of GPC measurement charts showing changes over time in Composition C (RUFS/VTMS) obtained in Working Example 1
- Fig. 40: Multi-plot of GPC measurement charts showing changes over time in matured material (RUFS) obtained in Comparison Example 1

Fig. 41: Multi-plot of GPC measurement charts indicating effects of THF dilution of vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2

Fig. 42: Multi-plot of GPC measurement charts showing changes over time in vinyl silane coupler (VTMS) hydrolyzate obtained in Comparison Example 2

Fig. 43: Multi-plot of GPC measurement charts of mixture of matured material and VTMS hydrolyzate, mixed immediately before measurement, obtained in Comparison Example 3

Fig. 44: Multi-plot of GPC measurement charts of mixture of liquid of Composition C (RUFs/VTMS) obtained in Working Example 1, 3 days after the VTMS addition, and the matured material (6 days after preparation) and the VTMS hydrolyzate (3 days after preparation) in Comparison Example 3, mixed immediately before measurement

Fig. 45: Multi-plot of GPC measurement charts of mixture of liquid of Composition C (RUFs/VTMS) obtained in Working Example 1, 7 days after the VTMS addition, and the matured material (10 days after preparation) and the VTMS hydrolyzate (7 days after preparation) in Comparison Example 3, mixed immediately before measurement

Fig. 46: GPC chart of Composition D (RUFs) obtained in Working Example 2, immediately after synthesis

Fig. 47: GPC chart of Composition E (RUFs/VTMS) obtained in Working Example 2, after being stored for 1 [day] in refrigerator

Fig. 48: GPC chart of Composition E (RUFs/VTMS) obtained in Working Example 2, after being stored for 1 [day] in refrigerator

Fig. 1

a. Scattering intensity I

Fig. 2

a. Scattering intensity I

Fig. 3

a. Scattering vector H

Fig. 4

a. Scattering vector H

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

a. Distribution b. Radius R

Fig. 8

a. Distribution b. Radius R

Fig. 9

a. Scattering intensity I

Fig. 10

a. Sec-t-butylbenzene (internal standard)

Fig. 11

Fig. 12

Fig. 13

Fig. 14

Fig. 15

Fig. 16

Fig. 17

Fig. 18

Fig. 19

Fig. 20

Fig. 21

Fig. 22

a. After 2 hours

Fig. 23

a. After 1 day

Fig. 24

a. After 3 days

Fig. 25

a. After 7 days

Fig. 26

a. After 3 days

Fig. 27

a. After 4 days

Fig. 28

a. After 6 days

Fig. 29

a. After 10 days

Fig. 30

a. After 2 hours

Fig. 31

a. After 1 day

Fig. 32

a. After 3 days

Fig. 33

a. After 7 days

Fig. 34

Fig. 35

Fig. 36

Fig. 37

Fig. 38

Fig. 39

a. After 2 hours b. After 7 days

Fig. 40

a. After 3 days b. After 10 days

Fig. 41

a. VMS hydrolyzate (after 5 days) b. Same sample, remeasured after 3 days
c. VMS hydrolyzate (after 8 days)

Fig. 42

a. After 2 hours b. After 7 days

Fig. 43

a. After 2 hours b. After 7 days

Fig. 44

a. RUFS/VTMS liquid b. RUFS and VTMS hydrolyzate mixed immediately before measurement

Fig. 45

a. After 7 days

Fig. 46

Fig. 47

a. Methanol c. [illegible]
b. Propylene glycol monoethyl ether d. Diethylene glycol monoethyl ether

Fig. 48

Continuation of first page:

Inventor: Hozumi Endo Kurosaki Development Laboratory, Mitsubishi Chemical Co. 1-
 1 Kurosaki Joseki, Hachiman Nishi-ku, Kita Kyushu-shi
 Nobuyuki Matsusoe New Enterprises Development Division, Mitsubishi
 Chemical Co. 2-5-2 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.